

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-333134

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 2 F 1/1335
C 0 9 K 19/38
G 0 2 F 1/13 5 0 5

F I
G 0 2 F 1/1335
C 0 9 K 19/38
G 0 2 F 1/13 5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願平9-142475
(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

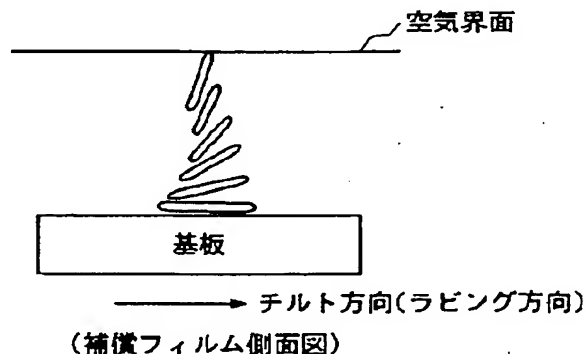
(71) 出願人 000004444
日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号
(72) 発明者 依田 英二
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内
(72) 発明者 豊岡 武裕
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内
(72) 発明者 上堀 忠広
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 表示コントラスト、階調特性および表示色の視角特性の改良されたツイステッドネマチック型の液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 上下一対の偏光板に挟持されたTN型駆動用液晶セルに、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子より実質的に形成され、該液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向に固定化せしめた補償フィルムを、該液晶セルと上もしくは下偏光板との間のどちらか一方または両方に、少なくとも1枚配置し、この配置を補償フィルムのチルト方向と、該補償フィルムが最も近接した駆動用液晶セルの基板とは反対の液晶セル基板におけるプレチルト方向との成す角度が165°～195°の範囲になるように行って液晶表示素子とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 上下一對の偏光板に挟持されたTN型駆動用液晶セルに、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子より実質的に形成され、該液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向に固定化せしめた補償フィルムを、該液晶セルと上もしくは下偏光板との間のどちらか一方または両方に、少なくとも1枚配置してなり、且つ、補償フィルムのチルト方向と、該補償フィルムが最も近接した駆動用液晶セルの基板とは反対の液晶セル基板におけるプレチルト方向との成す角度が、165～195度の範囲にあることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項2】 上側偏光板／補償フィルム／駆動用液晶セル／補償フィルム／下側偏光板の順に構成したことを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項3】 光学的に正の一軸性を示す液晶高分子が、一官能性の構造単位を高分子鎖の片末端または両末端に有するホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物または該化合物を少なくとも1種含有した液晶性高分子組成物であること特徴とする請求項1または2記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示コントラスト、階調特性および表示色の視角特性の改良されたツイステッドネマチック型の液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 TFT素子あるいはMIM素子などを用いたアクティブ駆動のツイステッドネマチック型液晶表示装置（以下TN-LCDと略称する）は、薄型、軽量、低消費電力というLCDの本来の特長に加えて、正面から見た場合CRTに匹敵する画質を有する。そのためノートパソコン、携帯用テレビ、携帯用情報端末などの表示装置として広く普及している。しかしながら、従来のTN-LCDにおいては、液晶分子の持つ屈折率異方性のため斜めから見たときに表示色に変化するあるいは表示コントラストが低下するという視野角の問題が本質的に避けられず、その改良が強く望まれており、改良のための様々な試みがなされている。例えば一つの画素を分割してそれぞれの画素への印可電圧を一定の比で交える方法（ハーフトーングレースケール法）、一つの画素を分割してそれぞれの画素での液晶分子の立ち上がり方向を変える方法（ドメイン分割法）、液晶に横電界をかける方法（IPS法）、垂直配向させた液晶を駆動する方法（VA液晶法）、あるいはベンド配向セルと光学補償板を組み合わせた方法（OCB法）などが提案され、開発・試作されている。

【0003】しかしながらこれらの方法は一定の効果はあるものの、部材、例えば配向膜、電極、低分子液晶や制御する低分子液晶の配向などを従来のものから変えなければならない。そのためにこれらの製造技術確立およ

び製造設備の新設が必要となり、結果として製造の困難さとコスト高を招いている。

【0004】一方TN-LCDは、LCD自体の構造は一切変えず、従来のTN-LCDに視野角改良用の部材、例えば補償フィルム、補償板、位相差フィルムなどを配置することで視野角を拡大させる方法がある。この方法はTN-LCD製造設備の改良・増設が不要でコスト的に優れている。

【0005】一般的にノーマリーホワイト（NW）モードのTN-LCDに視野角問題が発生する原因は、電圧を印可した黒表示時の駆動用液晶セル中の低分子液晶の配向状態にある。該配向状態において、低分子液晶はほぼ垂直配向している。また該液晶は、通常光学的に正の一軸性を示すものが使用されている。このようなTN-LCDの視野角を広げるための部材としては、液晶セルの黒表示時の正の一軸性を補償するために、光学的に負の一軸性を示すフィルムを用いる提案がなされている。また駆動用液晶セル中の液晶が、黒表示時においても配向膜界面付近ではセル界面と平行もしくは傾いた配向をしていることに着目し、光学軸が一定の角度傾いた負の一軸性のフィルムを用いて補償する方法も提案されている。

【0006】例えば特開平4-349424、6-250166号公報にはらせん軸が傾いたコレステリックフィルムを用いた光学補償フィルムおよびそれを用いたLCDが提案されている。また特開平5-294547、6-331979号公報には光軸が傾いた負の一軸補償器を用いたLCDが提案されている。さらに特開平7-140326号公報においてねじれチルト配向した液晶性高分子フィルムからなるLCD用補償板が提案されており、LCDの視野角拡大に用いられている。以上述べたように、昨今広視野角を特徴とするTN-LCDの開発は進展著しいが、未だ十分な性能を有する液晶表示素子は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決するものであり、TN型の駆動用液晶セルと特定の補償フィルムとを特定条件にて配置することにより、従来にない視野角の広い液晶表示素子を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の第1は、上下一對の偏光板に挟持されたTN型駆動用液晶セルに、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子より実質的に形成され、該液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向に固定化せしめた補償フィルムを、該液晶セルと上もしくは下偏光板との間のどちらか一方または両方に、少なくとも1枚配置してなり、且つ、補償フィルムのチルト方向と、該補償フィルムが最も近接した駆動用液晶セルの基板とは反対の液晶セル基板におけるプレチ

ルト方向との成す角度が、165～195度の範囲にあることを特徴とする液晶表示素子にある。また本発明の第2は、上側偏光板／補償フィルム／駆動用液晶セル／補償フィルム／下側偏光板の順に構成したことを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子にある。さらに本発明の第3は、光学的に正の一軸性を示す液晶高分子が、一官能性の構造単位を高分子鎖の片末端または両末端に有するホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物または該化合物を少なくとも1種含有した液晶性高分子組成物であること特徴とする請求項1または2記載の液晶表示素子にある。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明のツイステッドネマチック型の液晶表示素子は、上側および／または下側偏光板と駆動用液晶セルとの間に、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子より実質的に形成され、該液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向に固定化せしめた少なくとも1枚の補償フィルムを以下に説明する条件にて配置することにより形成される。

【0010】まず、本発明における補償フィルムのチルト方向とは、該フィルムの上下2面の内、該液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度がより小さな面における該液晶性高分子のダイレクターの投影方向と定義する。具体的には、例えば図1において該補償フィルムの上下2面をb面、c面と仮定する。この補償フィルムのb面側およびc面側における液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度は、b面側の角度>c面側の角度の関係である。次いで該補償フィルムのb面からフィルム膜厚方向にc面を見た場合に、b面側のダイレクターとc面側のダイレクターとの成す角度が鋭角となる方向で、かつb面側のダイレクターとc面側のダイレクターのフィルム平面に対する投影成分と平行となる方向を本発明では補償フィルムのチルト方向と定義するものである。なお、該チルト方向とc面側におけるブレチルト方向とは一致する。

【0011】次いで駆動用液晶セルのブレチルト方向を以下のように定義する。通常駆動用液晶セル中の低分子液晶は、図2の如くセル基板界面に対して平行ではなく、ある角度をもって傾いている（低分子液晶のツイスト角が0度の場合）。この状態において、該低分子液晶のダイレクターと液晶セル基板平面との成す角度が鋭角である方向で、かつ該ダイレクターの投影成分が平行な方向を本発明ではブレチルト方向と定義する。したがってブレチルト方向は、図2に示すように駆動用液晶セルにおける上下の液晶セル基板にそれぞれ一方向ずつ定義される。

【0012】本発明では、上記の定義に基づいて少なくとも1枚の補償フィルムを駆動用液晶セルと上側および／または下側偏光板との間に配置して液晶表示素子を得

る。ここで該補償フィルムは、1枚または2枚用いることが望ましい。3枚以上用いて、本発明の液晶表示素子を得ることもできるが、コスト的に実用的ではない。

【0013】まず補償フィルム1枚を配置する場合について説明する。補償フィルムは偏光板と駆動用液晶セルの間に配置し、駆動用液晶セルの上面側でも良いし下面側でも良い。この配置の際、補償フィルムのチルト方向と、該補償フィルムが最も近接した駆動用液晶セルの基板とは反対側のセル基板におけるブレチルト方向との成す角度を通常165～195度、好ましくは170～190度、特に好ましくは175～185度の範囲で配置する。すなわち補償フィルムを駆動用液晶セルの上面に配置している場合には、下側の該液晶セル基板、また補償フィルムを駆動用液晶セルの下面に配置している場合は、上側液晶セル基板におけるブレチルト方向との成す角度を上記の角度範囲を満たすように配置する。上記の角度範囲を満たさない場合には、十分な視死角補償効果が得られない。

【0014】次に、本補償フィルム2枚を配置する場合について説明する。2枚補償フィルムを配置する場合、2枚を同じ側、例えば駆動用液晶セルと上側偏光板との間または該液晶セルと下側偏光板との間に2枚配置しても良い。また上側および下側偏光板と駆動用液晶セルとの間にそれぞれ1枚配置しても良い。なお2枚の補償フィルムは、同一の光学パラメーターを有するものを用いても良いし、また光学パラメーターが異なる該フィルムを用いても良い。

【0015】上側および下側偏光板と駆動用液晶セルとの間にそれぞれ1枚ずつ配置する場合について説明する。該配置においては、それぞれの補償フィルムを上記の1枚を配置する場合と同様な配置にする。すなわち、それぞれの補償フィルムのチルト方向と補償フィルムが近接した駆動用液晶セルの基板とは反対のセル基板におけるブレチルト方向との成す角度を通常165～195度、好ましくは170～190度、特に好ましくは175～185度の範囲に配置する。

【0016】次いで駆動用液晶セルと上側または下側偏光板との間のどちらか一方に2枚の補償フィルムを配置する場合について説明する。なお駆動用液晶セルに最も近接した位置に配置する補償フィルムをフィルム1、該フィルム1と上側または下側偏光板との間に配置される補償フィルムをフィルム2と仮定する。該配置において駆動用液晶セルに最も近接したフィルム1については、上述の1枚の補償フィルムを配置する条件と同様に配置する。すなわちフィルム1のチルト方向と、フィルム1が最も近接した駆動用液晶セルの基板とは反対側のセル基板におけるブレチルト方向との成す角度を通常165～195度、好ましくは170～190度、特に好ましくは175～185度の範囲で配置する。次いでフィルム1と上側または下側偏光板との間に配置されるフィル

ム2の配置条件について説明する。フィルム2は、フィルム1が最も近接した駆動液晶セルのセル基板のブレチルト方向、すなわちフィルム1の配置条件の際に基準とした該透明基板とは逆の透明基板におけるブレチルト方向との成す角度を165～195度、好ましくは170～190度、特に好ましくは175～185度の範囲に配置する。

【0017】次いで偏光板の配置について説明する。通常、TN-LCDでは上下偏光板の透過軸が互いに直交または平行に配置する場合がある。また上下偏光板の透過軸が互いに直交するように配置する場合は、偏光板の透過軸と偏光板に近い側の駆動用液晶セルのラビング方向とを直交、平行または45度の角度をなすように配置する場合がある。本発明の液晶表示素子においては、補償フィルム上に偏光板を装着する場合には、該配置は特に限定されず上記のうちいずれの配置であっても良い。なかでも本発明の液晶表示素子では、上下偏光板の透過軸が互いに直交し、かつ偏光板の透過軸と偏光板に近い側の駆動用液晶セルのラビング方向とを直交または平行に配置することが望ましい。

【0018】次いで本発明の液晶表示素子に用いられる補償フィルムについて説明する。該フィルムは、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子から実質的に形成され、該液晶性高分子が液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向形態を固定化したものである。

【0019】ここで本発明でいうネマチックハイブリッド配向とは、液晶性高分子がネマチック配向しており、このときの液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面のなす角がフィルム上面と下面で異なった配向形態を言う。したがって、上面と下面とで該ダイレクターとフィルム平面との成す角度が異なっていることから、該フィルムの上面と下面の間では該角度が連続的に変化しているものといえる。また本発明に用いられる補償フィルムは、正の一軸性の液晶性高分子のネマチックハイブリッド配向状態を固定化したフィルムであるがため、液晶性高分子のダイレクターがフィルム膜厚方向のすべての箇所において同一角度を向いていない。したがって該補償フィルムは、フィルムという構造体として見た場合、もはや光軸は存在しない。

【0020】このようなネマチックハイブリッド配向構造を有するフィルムは、該フィルムの上面と下面とでは光学的に等価ではない。したがって先に説明した配置条件にて駆動用液晶セルに配置する場合、どちらの面を該液晶セル側に配置するかによって視野角拡大効果が多少異なる。本発明の配置条件では、どちらの面を配置しても十分な視野角拡大効果を得ることができるが、なかでも補償フィルムの上下2面の内、液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度が小さな方の面を駆動用液晶セルに最も近接するように配置することが好ましい。

【0021】ここで本発明に用いられる補償フィルムの種々のパラメーターについて説明する。先ず補償フィルムの膜厚は、通常0.1～20 μ m、好ましくは0.2～10 μ m、特に好ましくは0.3～5 μ mの範囲である。膜厚が0.1 μ m未満の時は、十分な補償効果が得られない恐れがある。また膜厚が20 μ mを越えるとディスプレイの表示が不必要に色づく恐れがある。

【0022】次いで補償フィルムの法線方向から見た場合の面内の見かけのリターデーション値について説明する。ネマチックハイブリッド配向したフィルムでは、フィルム面内のダイレクターに平行な方向の屈折率（以下 n_e と呼ぶ）と垂直な方向の屈折率（以下 n_o と呼ぶ）が異なっている。 n_e から n_o を引いた値を見かけ上の複屈折率とした場合、見かけ上のリターデーション値は見かけ上の複屈折率と実膜厚との積で与えられる。この見かけ上のリターデーション値は、エリブソメトリー等の偏光光学測定により容易に求めることができる。該補償フィルムの見かけ上のリターデーション値は、550nmの単色光に対して、通常5～500nm、好ましくは10～300nm、特に好ましくは15～150nmの範囲である。見かけのリターデーション値が5nm未満の時は、十分な視野角拡大効果が得られない恐れがある。また500nmより大きい場合は、斜めから見たときにディスプレイに不必要な色付きが生じる恐れがある。

【0023】次いで補償フィルムの上下界面におけるダイレクターの角度について説明する。該ダイレクターの角度は、フィルムの上面または下面界面近傍の一方においては、絶対値として通常60度以上90度以下、好ましくは80度以上90度以下の角度をなし、当該面の反対面においては、絶対値として通常0度以上50度以下、好ましくは0度以上30度以下である。

【0024】次いで補償フィルムの平均チルト角について説明する。本発明においては、膜厚方向における液晶性高分子のダイレクターと基板平面との成す角度の平均値を平均チルト角と定義する。平均チルト角は、クリスタルローテーション法を応用して求めることができる。本発明に用いる補償フィルムの平均チルト角は、通常10～60度、好ましくは20～50度の範囲である。平均チルト角が上記の範囲から外れた場合には、十分な視野角拡大効果が得られない恐れがある。

【0025】本発明に用いられる補償フィルムは、上述のネマチックハイブリッド配向構造を有し、かつ上記のパラメーターを有するものであれば特に限定されない。

【0026】本発明の液晶表示素子に用いられる補償フィルムについてさらに詳しく説明する。該補償フィルムは、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子から実質的に形成される。該液晶性高分子とは、具体的にはホメオトロピック配向性の液晶性高分子、より具体的にはホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物または少なく

とも1種のホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物を含有する液晶性高分子組成物である。

【0027】ホメオトロピック配向とは、液晶のダイレクターが基板平面に略垂直な配向した状態をいう。このホメオトロピック配向性の液晶性高分子は、ネマチックハイブリッド配向を実現するための必須成分である。

【0028】液晶性高分子がホメオトロピック配向性であるか否かの判定は、基板上に液晶性高分子層を形成し、その配向状態を判定することで行う。この判定に用いることのできる基板としては特に限定はないが、例えばガラス基板、より具体的には、ソーダガラス、カリガラス、ホウ珪酸ガラス、クラウンガラス、フリントガラスといった光学ガラスなどや、液晶性高分子の液晶温度において耐熱性のあるプラスチックフィルムまたはシート、より具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレートなどを基板として用いることができる。なお、上記に例示した基板は、酸、アルコール類、洗剤などで表面を清浄にした後に用いるが、シリコン処理などの表面処理は行わずに用いる。

【0029】本発明に用いるホメオトロピック配向性の液晶性高分子とは、上記に例示した基板上に液晶性高分子の膜を形成し、該液晶性高分子が液晶状態を示す温度において、該基板の内どれか1種の基板上にてホメオトロピック配向を形成するものをホメオトロピック配向性の液晶性高分子と定義する。ただし、液晶性高分子の種類や組成などによっては、液晶-等方相転移点付近の温度で特異的にホメオトロピック配向するものがある。したがって、通常、液晶-等方相転移点より15℃以下、好ましくは20℃以下の温度で行うことが望ましい。

【0030】該ホメオトロピック配向性の液晶性高分子としては、例えば、

① 液晶性高分子の主鎖を構成する構造単位中に高い置換基を有する芳香族基、長鎖アルキル基を有する芳香族基、フッ素原子を有する芳香族基等を有する液晶性高分子、

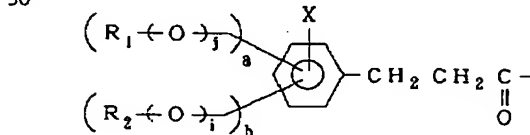
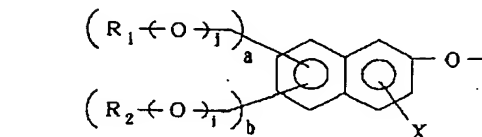
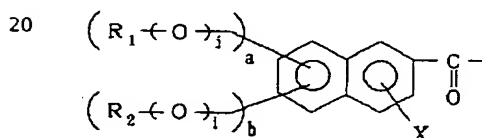
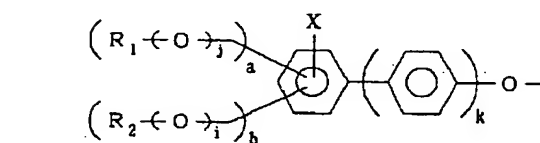
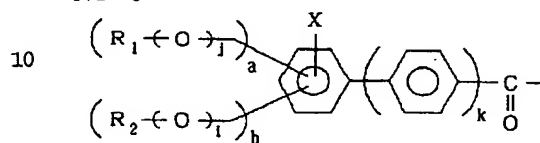
② 液晶性高分子鎖の末端または両末端に、炭素数3～20の長鎖アルキル基または炭素数2～20の長鎖フルオロアルキル基などを有し、モノアルコールやモノカルボン酸などの官能性部位を一つ有する化合物から誘導される一官能性の構造単位を有する液晶性高分子、などが挙げられる。

【0031】上記②の液晶性高分子に用いられる一官能性の構造単位とは、液晶性高分子である縮合重合体を形成する際に用いる二官能性単量体がもつ官能基に相当する官能基を1個持つ単量体を該重合体の製造時（重合反

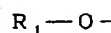
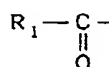
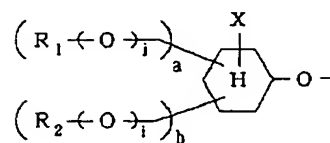
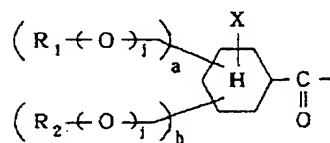
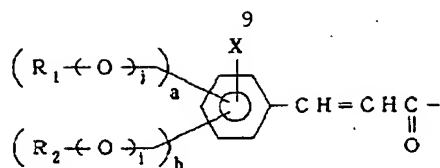
応中または重合反応後）に共存させて該重合体分子中に組み込まれた構造のことをいい、通常該重合体分子の片末端または両末端に組み込まれる。従って該重合体分子中に存在する該一官能性の構造単位の数通常1分子あたり1～2個である。該一官能性の構造単位を一般式で表すと次のようになる。

【0032】

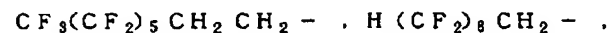
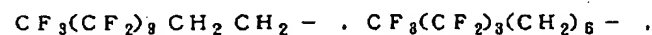
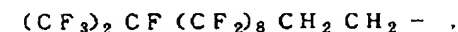
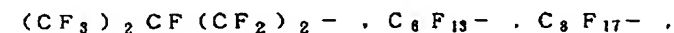
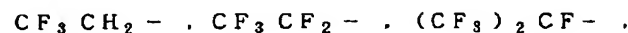
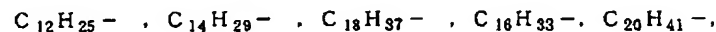
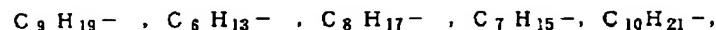
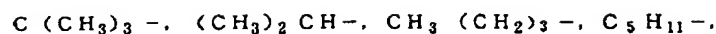
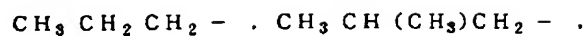
【化1】



【化2】



*



【0035】などを好ましいものとして例示することができる。またXは、フッ素、塩素などのハロゲンなどである。またiは、0または1である。またjは、0または1である。またkは、0または1である。さらにaは0または1、bは0または1である。但し、 $a + b \neq 0$

*【0033】上記一般式において、R1およびR2は同一または異なっても良い。R1およびR2は、炭素数3~20の長鎖アルキル基または炭素数2~20の長鎖フルオロアルキル基を表す。具体的には、

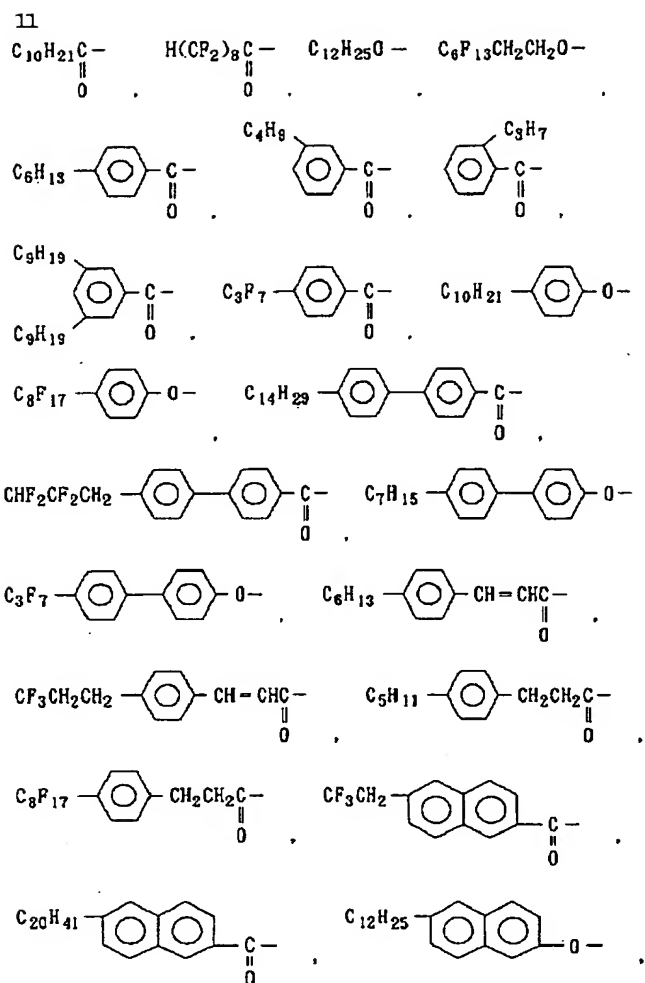
【0034】

【化3】

である。上記のモノアルコール、モノカルボン酸およびこれらの機能性誘導体より形成される一官能性の構造単位として、

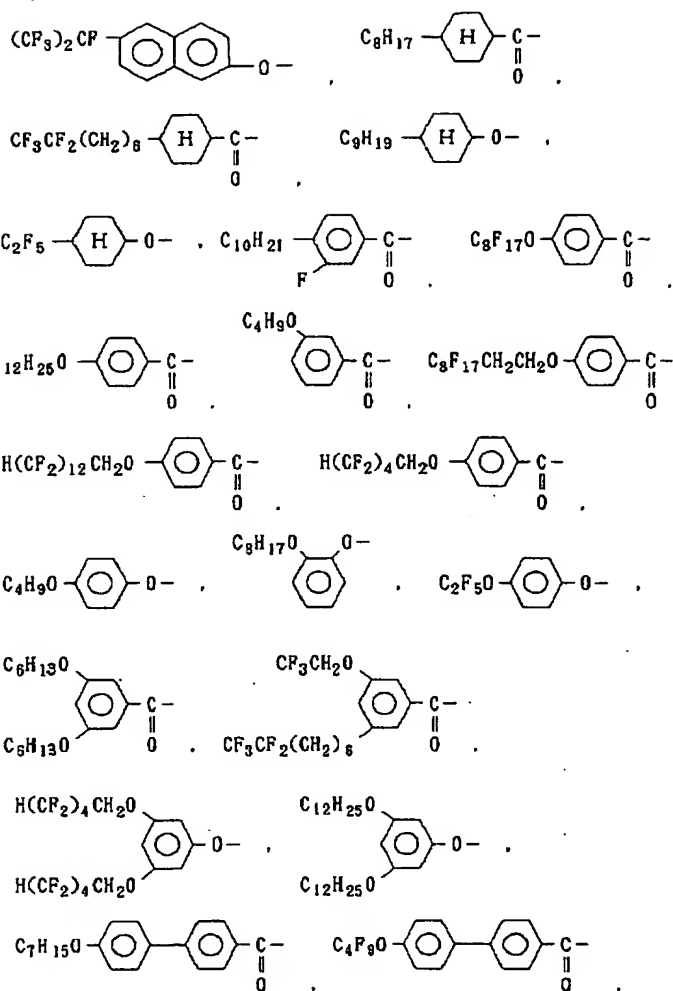
【0036】

【化4】

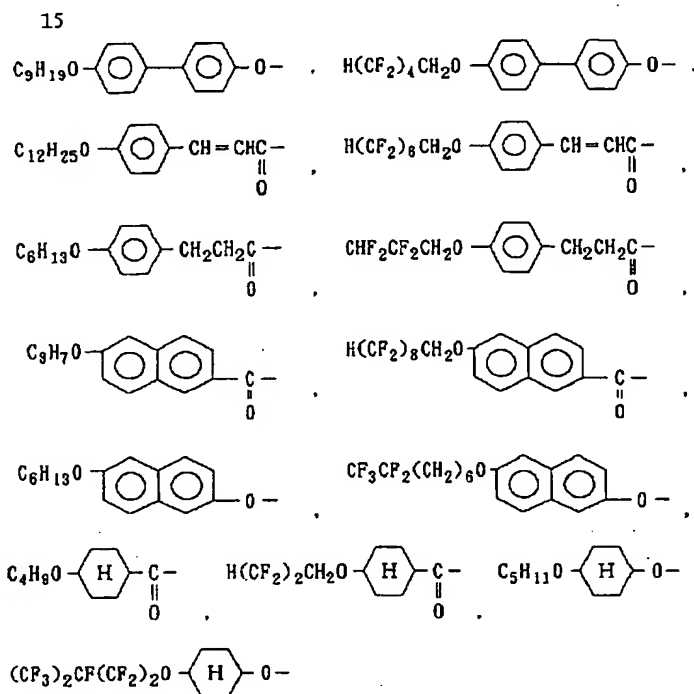


13

14



【化6】



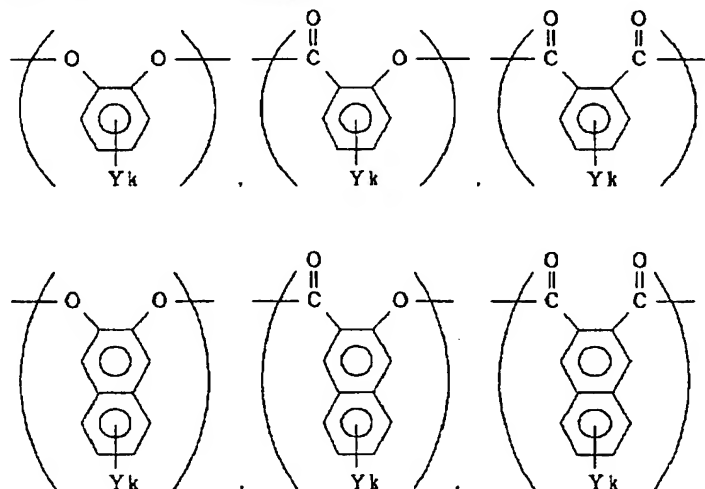
【0037】などを好ましい該単位として例示することができる。上記に例示した一官能性の構造単位から選ばれる1種または2種によって高分子鎖の片末端または両末端を構成する。なお両末端に該構造単位を有する際には、両末端の単位が同一である必要はない。

【0038】具体的な液晶性高分子としては、①および/または②の条件を満たす例えばポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミド等の主鎖型液晶性高分子が挙げられる。これらの中でも特に合成の容易さ、フィルム化の容易さおよび得られたフィルムの物性の安定性などから液晶性ポリエステルが好ましい。一般的に液晶性ポリエステルの主鎖は、*

* ジカルボン酸単位、ジオール単位およびオキシカルボン酸単位などの二官能性構造単位や該単位以外の多官能性の構造単位から形成される。本発明に用いられる補償フィルムを形成する液晶性ポリエステルとしては、主鎖中にオルソ置換芳香族単位を有するものがより好ましい。具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位、2,3-ナフタレンジオール単位、2,3-ナフタレンジカルボン酸単位およびこれらのベンゼン環に置換基を有するものなどを挙げることができる。

【0039】

【化7】



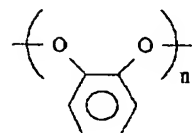
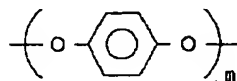
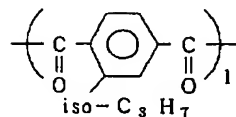
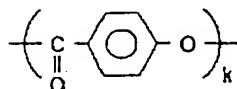
【0040】(YはC1、Brなどのハロゲン、メチル、エチル基、メトキシ基、エトキシ基またはフェニル

17

基を示す。またkは0~2である。)

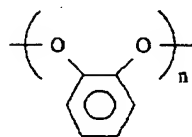
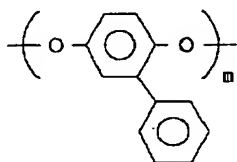
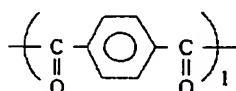
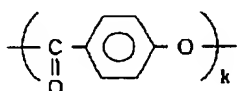
以下に上記①および②の条件を満たすホメオトロピック
配向性の液晶性ポリエステル具体的な構造例を示す。*

構造式1



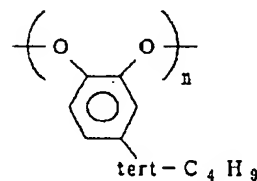
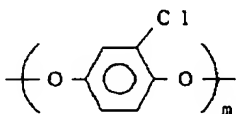
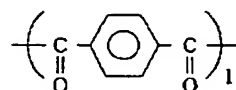
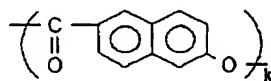
【0042】 $l = m + n$, $k/l = 20/10 \sim 0/1$
0、好ましくは $15/10 \sim 0/10$ $n/m = 100/$
 $0 \sim 20/80$ 、好ましくは $98/2 \sim 30/70$ k, *

構造式2



【0044】 $l = m + n$, $k/l = 20/10 \sim 0/1$
0、好ましくは $15/10 \sim 0/10$ $m/n = 100/$ 30
 $0 \sim 1/99$ 、好ましくは $90/10 \sim 2/98$ k, ☆

構造式3



【0046】 $l = m + n$, $k/l = 20/10 \sim 0/1$
0、好ましくは $15/10 \sim 0/10$ $n/m = 100/$
 $0 \sim 1/99$ 、好ましくは $90/10 \sim 2/98$ k,

l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。
【0047】
【化11】

18

* ①の条件を満たすものとしては、

【0041】

【化8】

※ l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

【0043】

【化9】

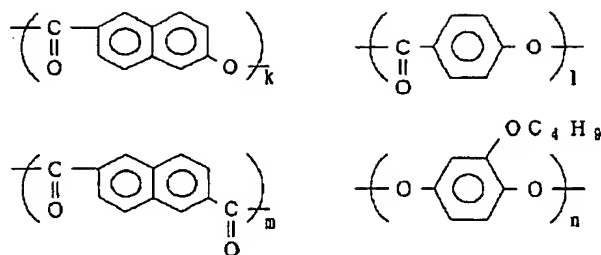
☆ l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

【0045】

【化10】

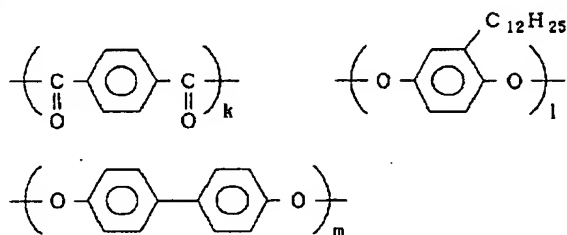
19
構造式4

20



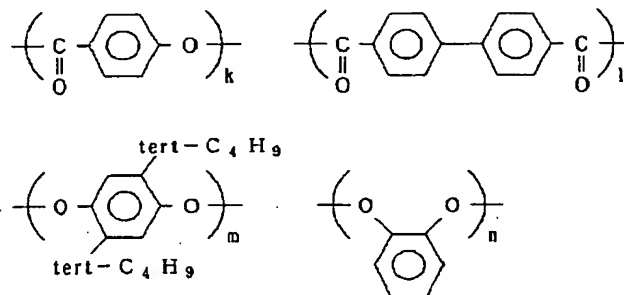
【0048】 $m=n$, $(k+1)/m=20/10\sim2$ *す。
 $/10$, 好ましくは $15/10\sim5/10$ 【0049】
 $k/l=100/0\sim0/100$, 好ましくは $95/5$ 【化12】
 $\sim5/95$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す *

構造式5



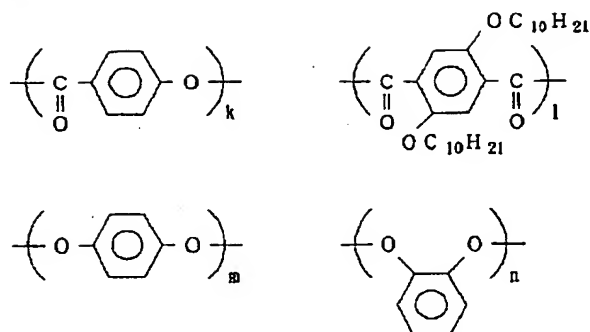
【0050】 $k=m+n$, $l/m=100/0\sim1/9$ ※【0051】
 9 , 好ましくは $90/10\sim2/98$ k, l, m はそれ 【化13】
 それモル組成比を示す。 ※

構造式6



【0052】 $l=m+n$, $k/l=20/10\sim0/1$ l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。
 0 , 好ましくは $15/10\sim0/10$ $m/n=100/$ 【0053】
 $0\sim1/99$, 好ましくは $90/10\sim2/98$ $k, 40$ 【化14】

構造式 7



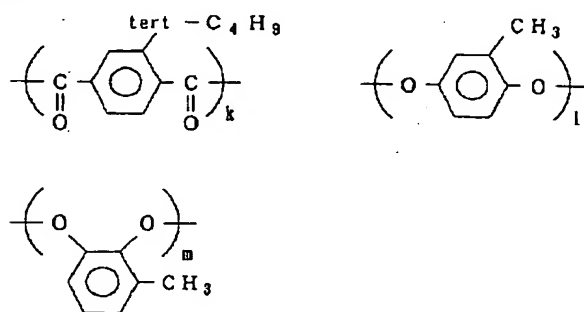
【0054】 $l = m + n$, $k/l = 20/10 \sim 0/10$, 好ましくは $15/10 \sim 0/10$, $m/n = 100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$, *

* l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

【0055】

【化15】

構造式 8



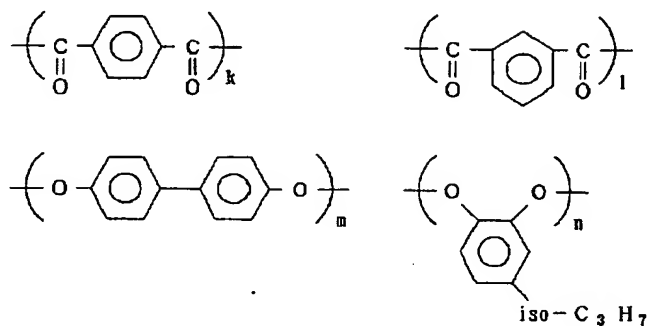
【0056】 $k = l + m$, $l/m = 100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$, k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。 *

※【0057】

【化16】

※

構造式 9



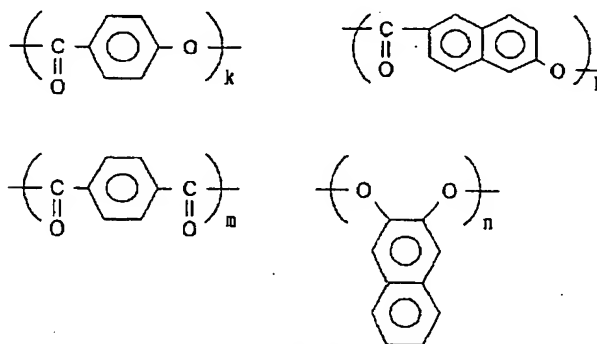
【0058】 $k + l = m + n$, $k/l = 100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$, $n/m = 100/0 \sim 1/99$, 好ましくは $90/10 \sim 2/98$, k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

す。

【0059】

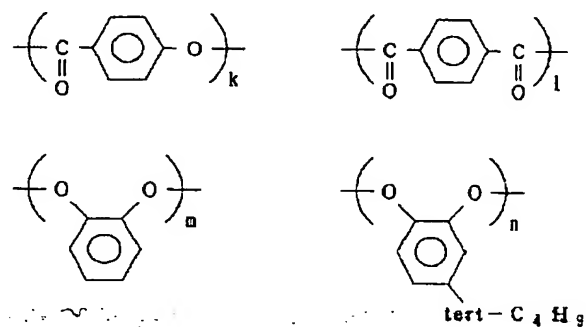
【化17】

構造式10



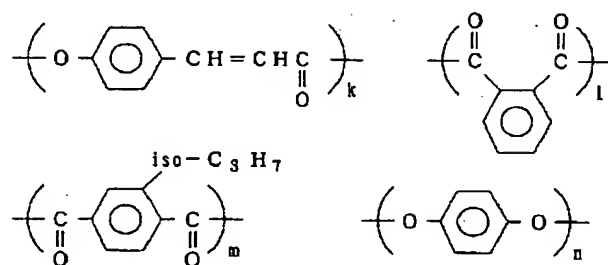
【0060】 $m=n$, $(k+1)/m=20/10\sim2$ * 【0061】
 $/10$, 好ましくは $5/10\sim5/10k$, l, m, n 【化18】
 はそれぞれモル組成比を示す。 *

構造式11



【0062】 $l=m+n$, $k/l=20/10\sim0/1$ * l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。
 0 , 好ましくは $15/10\sim0/10n/m=100/$ 【0063】
 $0\sim1/99$, 好ましくは $90/10\sim2/98k$, *30 【化19】

構造式12

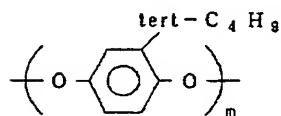
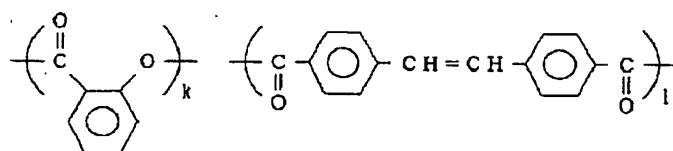


【0064】 $n=m+1$, $k/n=20/10\sim0/1$
 0 , 好ましくは $15/10\sim0/10m/l=100/$
 $0\sim1/99$, 好ましくは $90/10\sim2/98k$,

l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。
 【0065】
 【化20】

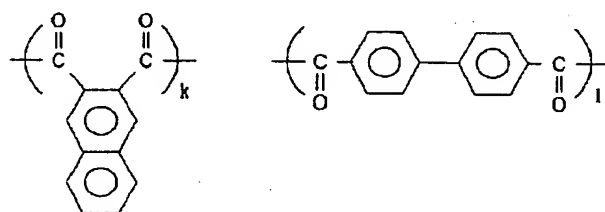
25
構造式13

26



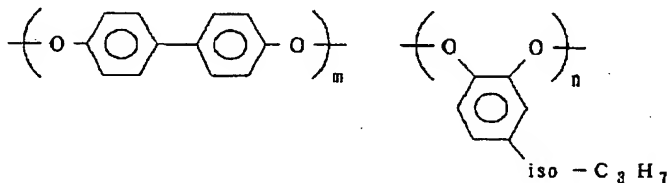
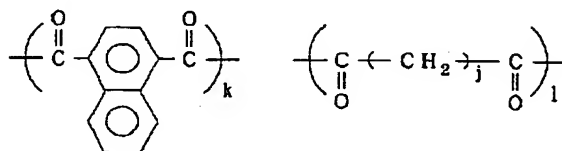
【0066】 $l=m$, $k/l=20/10 \sim 0/10$, * 【0067】
好ましくは $15/10 \sim 0/10$, k , l , m はそれぞれ 【化21】
モル組成比を示す。 *

構造式14



【0068】 $k+l=m+n$, $k/l=100/0 \sim 0/100$, *す。 j は2~12の整数を示す。
好ましくは $95/5 \sim 5/95$ 【0069】
 $m/n=100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$ 30 【化22】
 k , l , m , n はそれぞれモル組成比を示す *

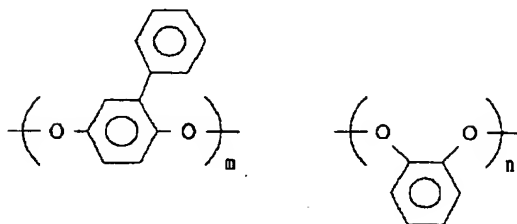
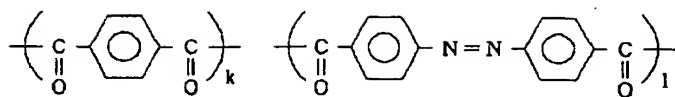
構造式15



【0070】 $k+l=m+n$, $k/l=100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$
 $m/n=100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$
 k , l , m , n はそれぞれモル組成比を示す

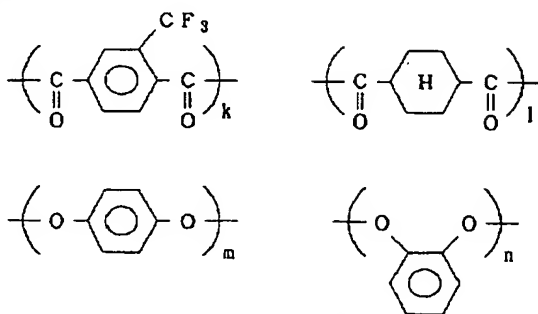
す。 j は2~12の整数を示す。
【0071】
【化23】

27
構造式16



【0072】 $k+l=m+n$, $k/l=100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$
 $m/n=100/0 \sim 1/99$, 好ましくは $90/10 \sim 2/98$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す *

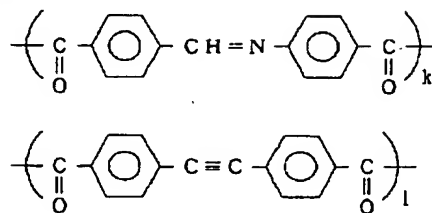
構造式17



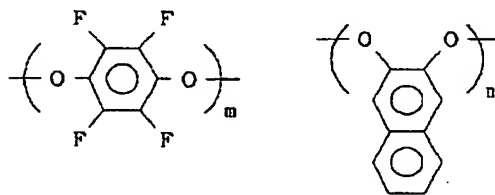
【0074】 $k+l=m+n$, $k/l=100/0 \sim 1/99$, 好ましくは $90/10 \sim 2/98$
 $m/n=100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

【0075】
【化25】

構造式18



40

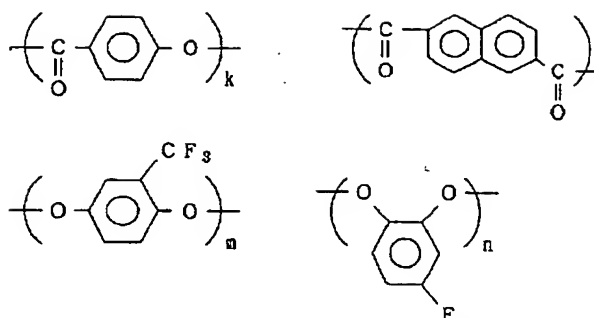


【0076】 $k+l=m+n$, $k/l=100/0 \sim 0/100$, 好ましくは $95/5 \sim 5/95$
 $m/n=100/0 \sim 1/99$, 好ましくは $90/10 \sim 2/98$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

50 【0077】

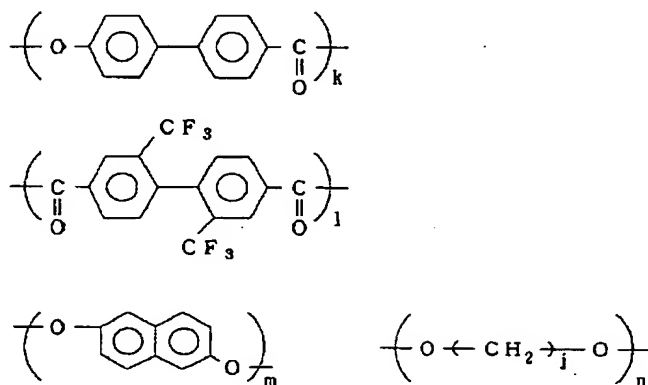
【化26】

構造式19



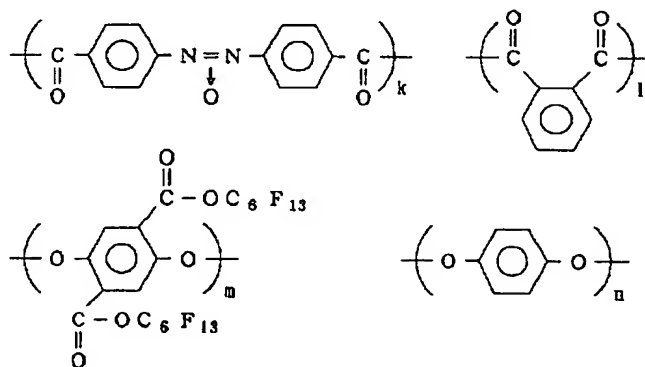
【0078】 $l = m + n$, $k/l = 20/10 \sim 0/1$ * l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。
 0、好ましくは $15/10 \sim 0/10$ $m/n = 100/$ 【0079】
 0 $\sim 0/100$ 、好ましくは $95/5 \sim 5/95$ k , * 【化27】

構造式20



【0080】 $l = m + n$, $k/l = 20/10 \sim 0/1$ 30※の整数を示す。
 0、好ましくは $15/10 \sim 0/10$ $m/n = 100/$ 【0081】
 0 $\sim 0/100$ 、好ましくは $95/5 \sim 5/95$ k , 【化28】
 l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。 j は2 ~ 12 ※

構造式21



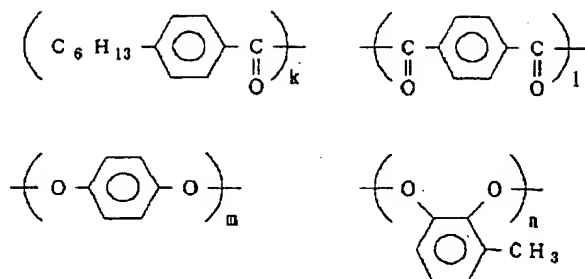
【0082】 $k + l = m + n$, $k/l = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5 \sim 5/95$
 $m/n = 100/0 \sim 1/99$ 、好ましくは $90/10$
 $\sim 2/98$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す

す。などが挙げられる。また②の条件を満たすものとして、

【0083】

【化29】

構造式 2 2

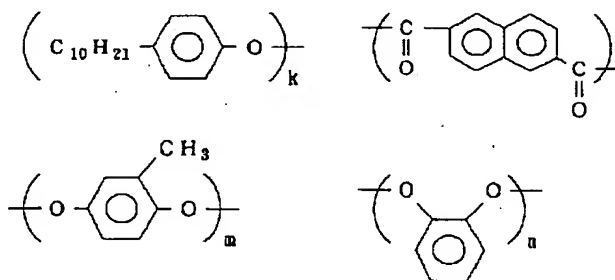
【0084】 $m+n=k/2+1$ $k/l=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$ $\sim 10/95$ $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$ *

構造式 2 3

* $\sim 5/95$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

【0085】

【化30】

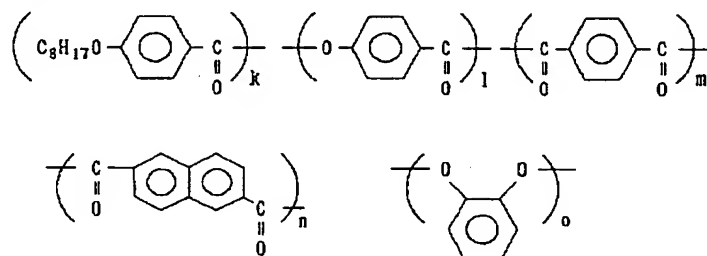
【0086】 $l=k/2+m+n$ $k/(m+n)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは 4 $0/80 \sim 10/95$ $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$ ※30

構造式 2 4

※ $\sim 5/95$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

【0087】

【化31】

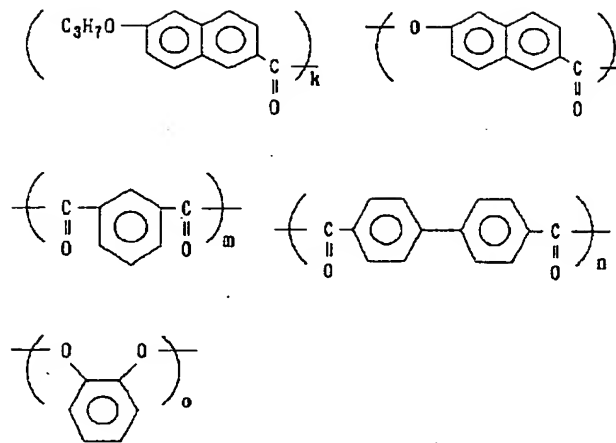
【0088】 $o=k/2+m+n$ $k/(m+n)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは 4 $0/80 \sim 10/95$ $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$ $\sim 5/95$ $l/o=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは $15/10$
* $\sim 5/10$ k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を示す。

【0089】

【化32】

33
構造式 25

34



【0090】 $o = k/2 + m + n$

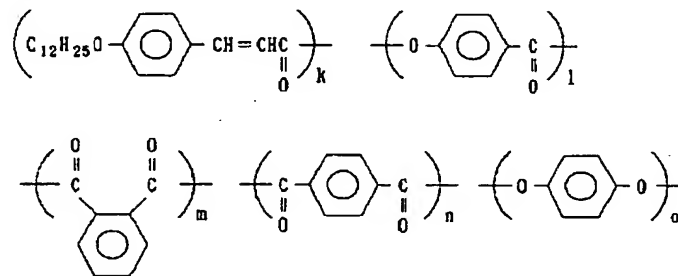
$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは4
0/80~10/95

$m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 20 【0091】
~5/95

* $l/o = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10
~5/10 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を
示す。

* 【化33】

構造式 26



【0092】 $o = k/2 + m + n$

$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは4
0/80~10/95

$m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5
~5/95

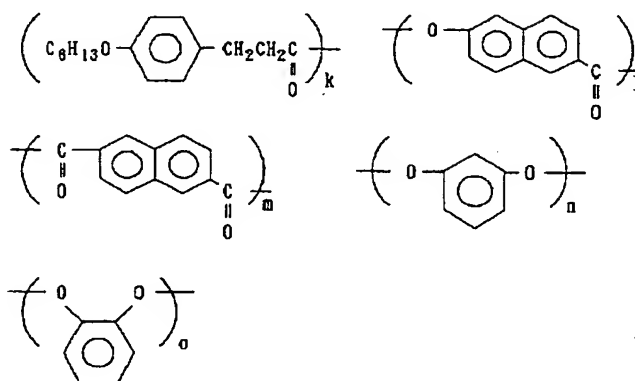
$l/o = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10
~5/10 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を
示す。

【0093】

【化34】

35
構造式 27

36



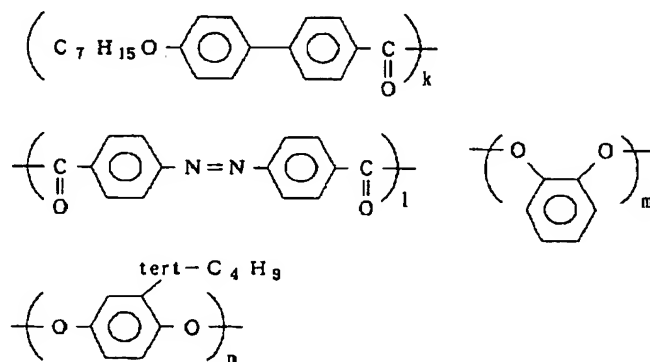
【0094】 $n+o=k/2+m$
 $k/m=80/60\sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$
 $\sim 10/95$
 $n/o=100/0\sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$
 $\sim 5/95$

* $l/(n+o)=20/10\sim 0/10$ 、好ましくは $15/10\sim 5/10$
 k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を示す。

【0095】

* 【化35】

構造式 28



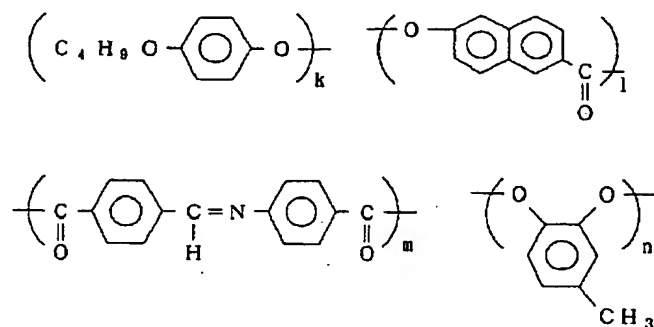
【0096】 $m+n=k/2+l$
 $k/l=80/60\sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$
 $\sim 10/95$
 $m/n=100/0\sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$ ※

※ $\sim 5/95$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

【0097】

【化36】

構造式 29



【0098】 $m=k/2+n$ $\sim 10/95$
 $k/n=80/60\sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$ 50 $l/m=20/10\sim 0/10$ 、好ましくは $15/10$

37

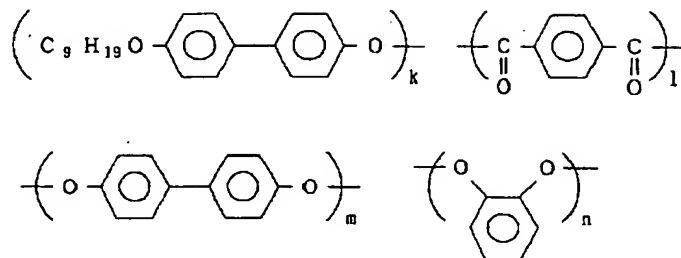
38

~5/10k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

*【0099】

*【化37】

構造式30

【0100】 $l=k/2+m+n$

※~5/95k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

 $k/(m+n)=80/60\sim2/99$ 、好ましくは4

す。

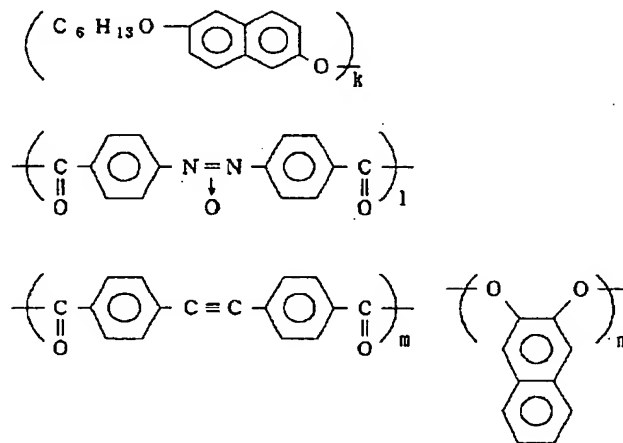
0/80~10/95

【0101】

 $m/n=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5※

【化38】

構造式31

【0102】 $l+m=k/2+n$

☆~5/95k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

 $k/n=80/60\sim2/99$ 、好ましくは40/80

す。

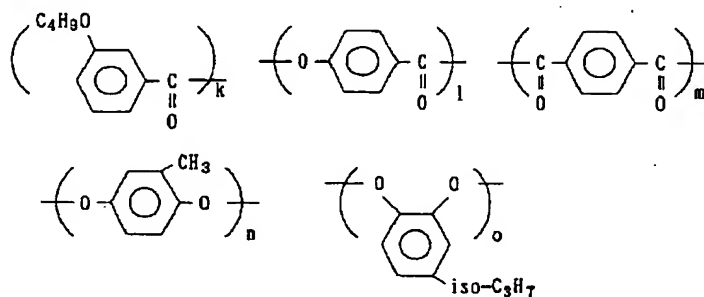
~10/95

【0103】

 $l/m=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5☆

【化39】

構造式32

【0104】 $n+o=k/2+m$ $n/o=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5 $k/m=80/60\sim2/99$ 、好ましくは40/80

~5/95

~10/95

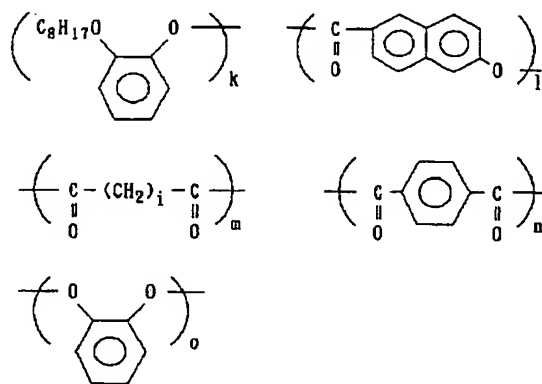
50 $l/(n+o)=20/10\sim0/10$ 、好ましくは1

5/10~5/10 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

*【0105】

*【化40】

構造式33



【0106】 $m+n=k/2+o$

$k/o=80/60\sim2/99$ 、好ましくは40/80
~10/95

$m/n=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5 20
~5/95

※ $l/(m+n)=20/10\sim0/10$ 、好ましくは1

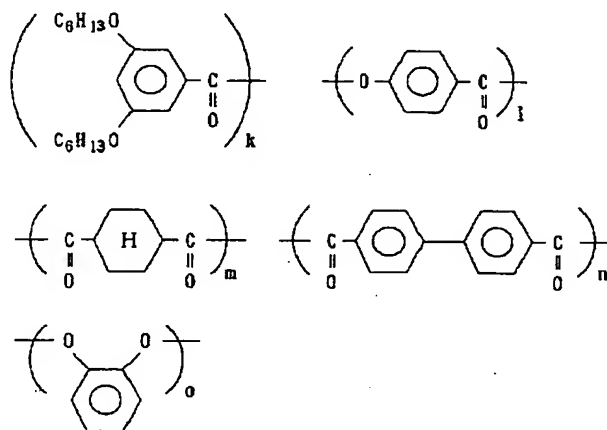
5/10~5/10 iは2~12の整数を示す。k,

l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0107】

※【化41】

構造式34



【0108】 $o=k/2+m+n$

$k/(m+n)=80/60\sim2/99$ 、好ましくは4
0/80~10/95

$m/n=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5 40
~5/95

$l/o=20/10\sim0/10$ 、好ましくは15/10
~5/10 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を
示す。

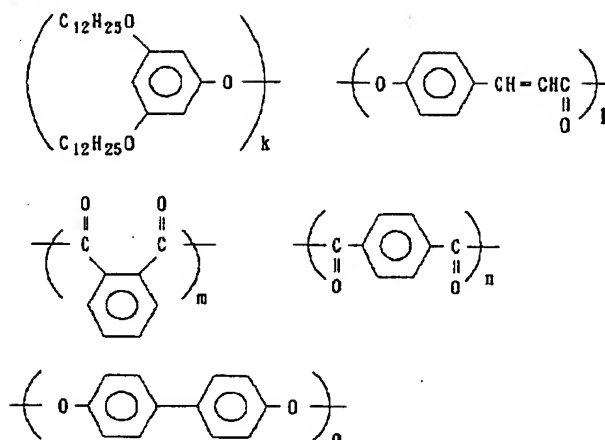
【0109】

【化42】

41

42

構造式 35



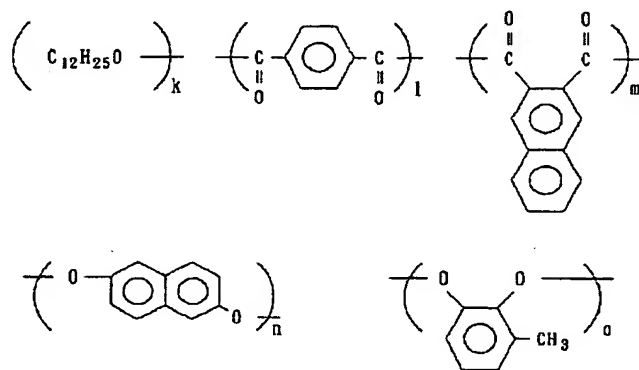
$\{0110\} m+n=k/2+o$
 $k/o=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$
 $\sim 10/95$
 $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$
 $\sim 5/95$

$* l/(m+n)=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは 1
 $5/10 \sim 5/10$ k, l, m, n, o はそれぞれモル
 組成比を示す。

【0111】

*20 【化43】

構造式 36



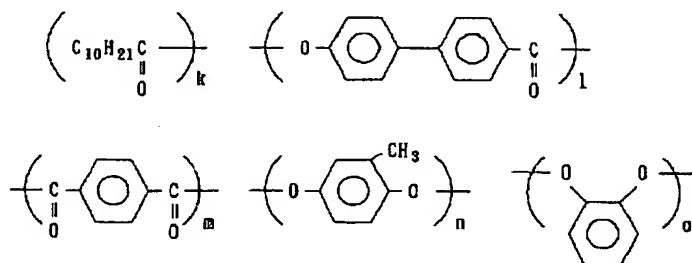
$\{0112\} l+m=k/2+n+o$
 $k/(n+o)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは 4
 $0/80 \sim 10/95$
 $l/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$
 $\sim 5/95$

$* n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$
 $\sim 5/95$ k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を
 示す。

【0113】

* 【化44】

構造式 37



$\{0114\} n+o=k/2+m$ $\sim 10/95$
 $k/m=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$ 50 $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$

~5/95

1/m=20/10~0/10、好ましくは15/10

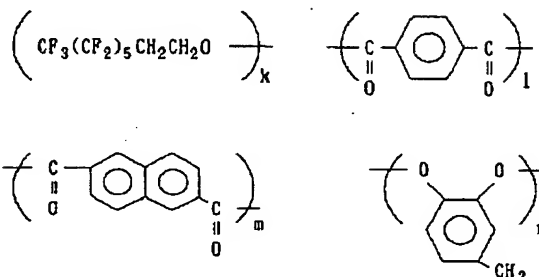
~5/10 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を*

相造式38

*示す。

【0115】

【化45】



【0116】1+m=k/2+o

k/o=80/60~2/99、好ましくは40/80

~10/95

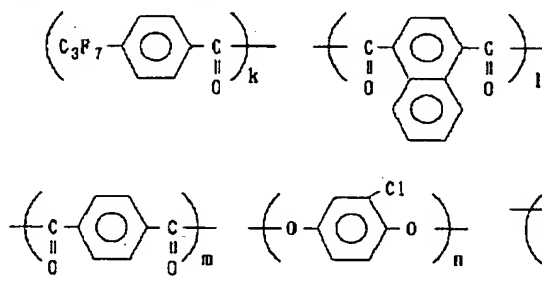
1/m=100/0~0/100、好ましくは95/5*

相造式39

※~5/95 k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

【0117】

【化46】



【0118】n+o=k/2+l+m

k/(1+m)=80/60~2/99、好ましくは4

0/80~10/95

1/m=100/0~0/100、好ましくは95/5

~5/95

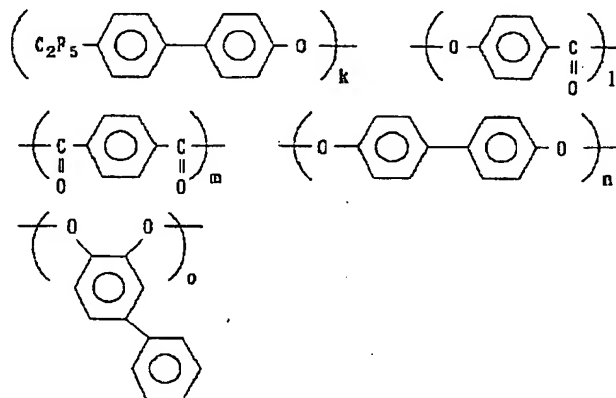
30☆ n/o=100/0~0/100、好ましくは95/5

~5/95 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0119】

☆ 【化47】

相造式40



【0120】m=k/2+n+o

k/(n+o)=80/60~2/99、好ましくは4

0/80~10/95

50 n/o=100/0~0/100、好ましくは95/5

~5/95

1/m=20/10~0/10、好ましくは15/10

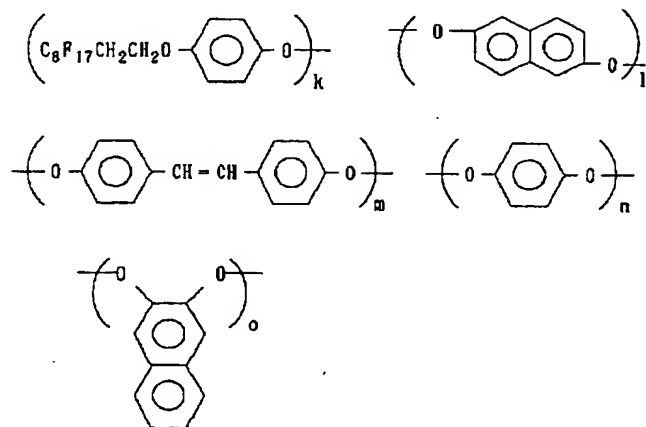
*示す。

【0121】

~5/10k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を*

【化48】

構造式41



【0122】o=k/2+m+n

k/(m+n)=80/60~2/99、好ましくは40/80~10/95

※1/m=20/10~0/10、好ましくは15/10
~5/10k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を
示す。

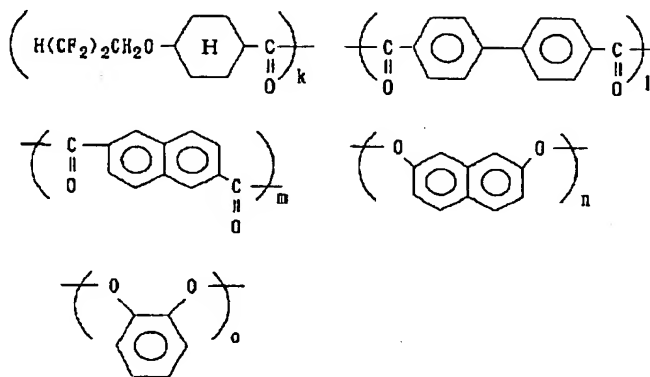
m/n=100/0~0/100、好ましくは95/5

【0123】

~5/95

※【化49】

構造式42



【0124】n+o=k/2+l+m

k/(l+m)=80/60~2/99、好ましくは40/80~10/95

1/m=100/0~0/100、好ましくは95/5

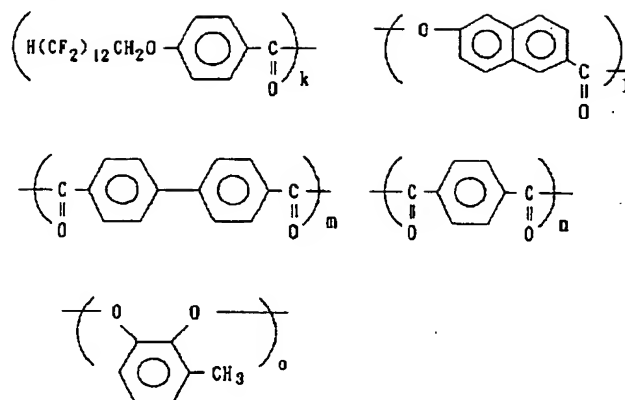
~5/95

n/o=100/0~0/100、好ましくは95/5
~5/95k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を
示す。

【0125】

【化50】

構造式43



[0126] $o = k/2 + m + n$
 $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$, 好ましくは4
 $0/80 \sim 10/95$
 $m/n = 100/0 \sim 0/100$, 好ましくは95/5
 $\sim 5/95$

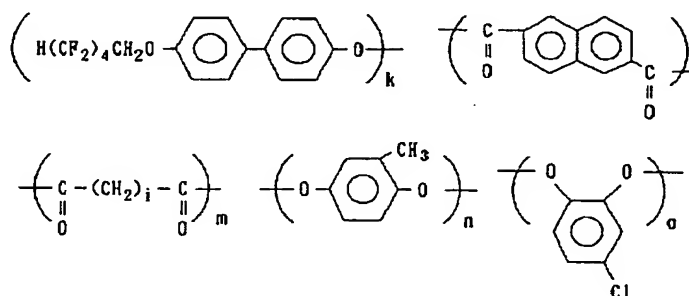
* $l/o = 20/10 \sim 0/10$, 好ましくは15/10
 $\sim 5/10$ k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を
 示す。

[0127]

[化51]

*

構造式44



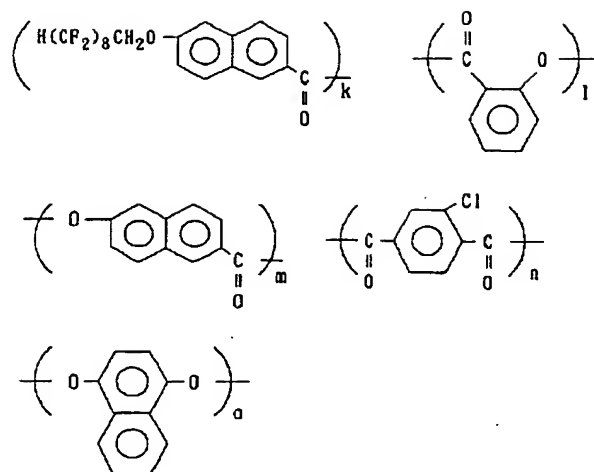
[0128] $l + m = k/2 + n + o$
 $k/(n+o) = 80/60 \sim 2/99$, 好ましくは4
 $0/80 \sim 10/95$
 $l/m = 100/0 \sim 0/100$, 好ましくは95/5
 $\sim 5/95$

$n/o = 100/0 \sim 0/100$, 好ましくは95/5
 $\sim 5/95$ iは2~12の整数を示す。k, l, m,
 n, oはそれぞれモル組成比を示す。

[0129]

[化52]

構造式 4 5



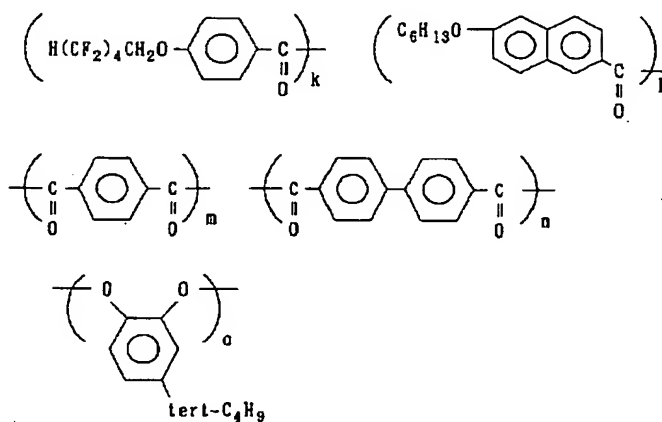
$[0130] \quad o = k/2 + n$
 $k/n = 80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは $40/80$
 $\sim 10/95$
 $l/m = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$
 $\sim 5/95$

$*(l+m)/o = 20/10 \sim 1/10$ 、好ましくは 1
 $5/10 \sim 5/10$ k, l, m, n, o はそれぞれモル
 組成比を示す。

【0131】

* 【化53】

構造式 4 6

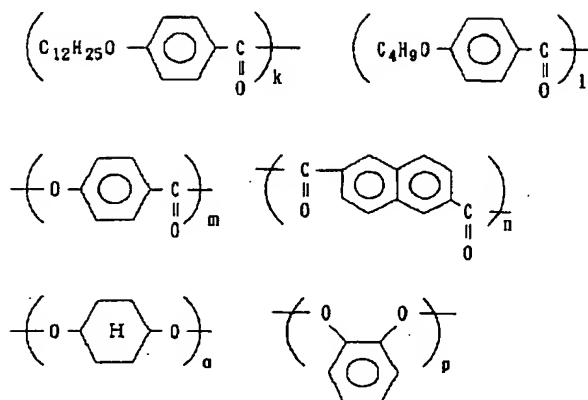


$[0132] \quad o = k/2 + l/2 + m + n$
 $(k+l)/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ 、好ま
 しくは $40/80 \sim 10/95$
 $k/l = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $90/1$
 $0 \sim 10/90$

$m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$
 $\sim 5/95$ k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を
 示す。

【0133】

【化54】



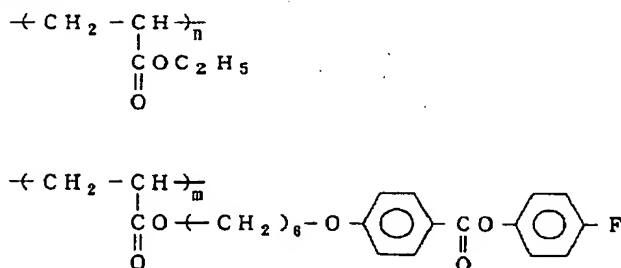
【0134】 $o+p=k/2+l/2+n$
 $(k+l)/n=80/60\sim 2/99$ 、好ましくは4
 $0/80\sim 10/95$
 $k/l=100/0\sim 0/100$ 、好ましくは90/1
 $0\sim 10/90$
 $o/p=100/0\sim 0/100$ 、好ましくは95/5
 $\sim 5/95$
 $m/n=20/10\sim 0/10$ 、好ましくは15/10
 $\sim 5/10$ k, l, m, n, o, p はそれぞれモル組成
 比を示す。などが挙げられる。

* 【0135】 またホメオトロピック配向性の液晶性高分子
 としては、高高い置換基を有する芳香族基、長鎖アル
 キル基を有する芳香族基、フッ素原子を有する芳香族基
 などの置換基を有する単位を側鎖として持つ側鎖型液晶
 性高分子、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレー
 ト、ポリシロキサン、ポリマロネート等の側鎖型液晶性
 高分子も挙げられる。以下に具体的な構造例を示す。

【0136】

【化55】

構造式48

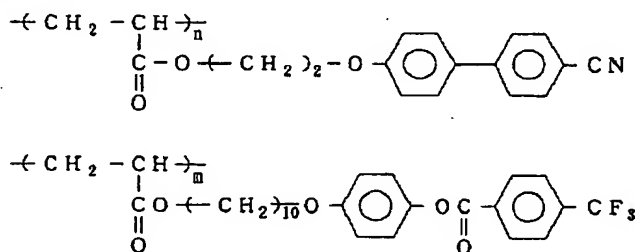


【0137】 $n/m=80/20\sim 20/80$ 、好まし
 くは75/25 $\sim 25/75$

* 【0138】

* 【化56】

構造式49



【0139】 $n/m=80/20\sim 20/80$ 、好まし
 くは75/25 $\sim 25/75$

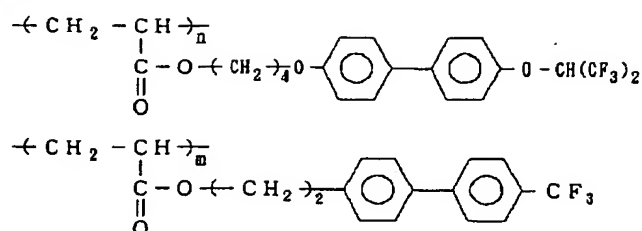
【0140】

【化57】

53

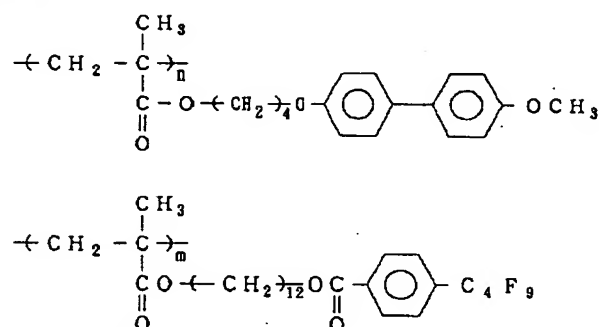
54

構造式 50



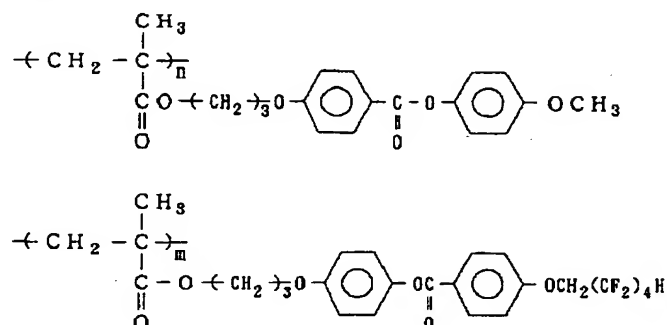
【0141】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし 10* 【0142】
 <は75/25~25/75 * 【化58】

構造式 51



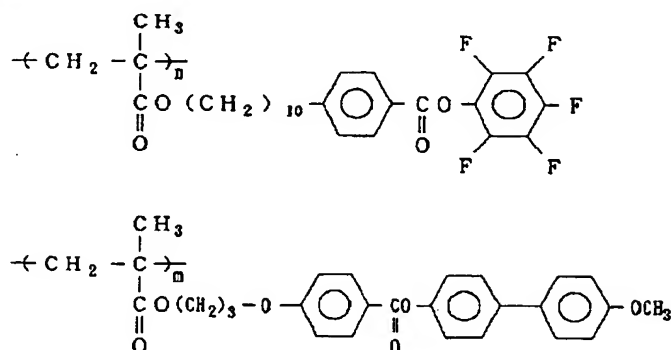
【0143】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし ※ 【0144】
 <は75/25~25/75 ※ 【化59】

構造式 52



【0145】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし ☆ 【0146】
 <は75/25~25/75 ☆ 【化60】

構造式 53

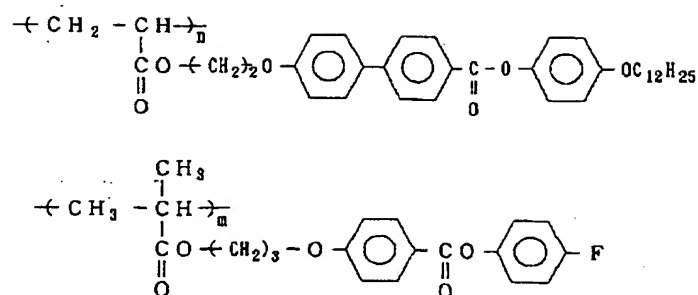


【0147】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし 50 <は75/25~25/75

【0148】

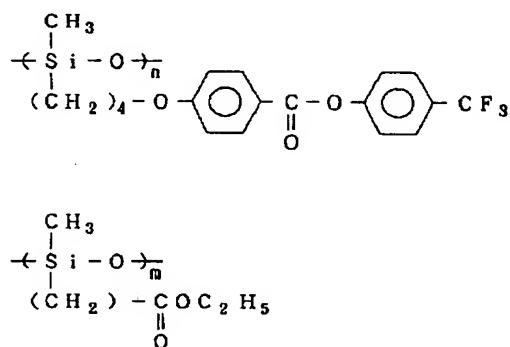
* * 【化61】

構造式54



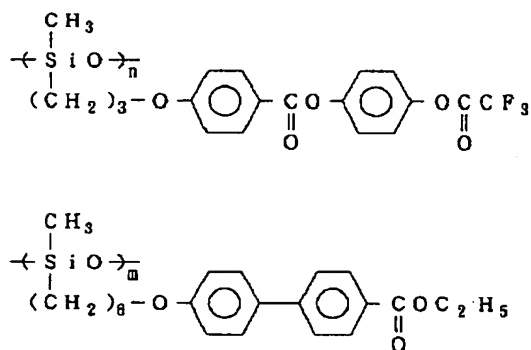
【0149】 $n/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好まし ※ 【0150】
 くは $75/25 \sim 25/75$ ※ 【化62】

構造式55



【0151】 $n/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好まし ☆ 【0152】
 くは $75/25 \sim 25/75$ ☆ 【化63】

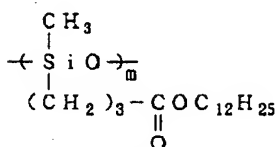
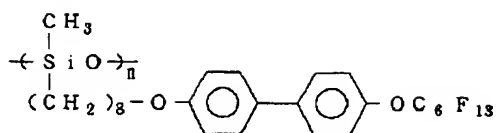
構造式56



【0153】 $n/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好まし 【0154】
 くは $75/25 \sim 25/75$ 【化64】

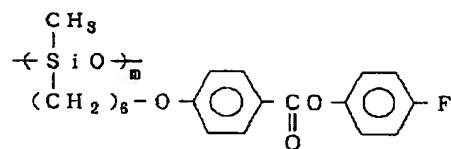
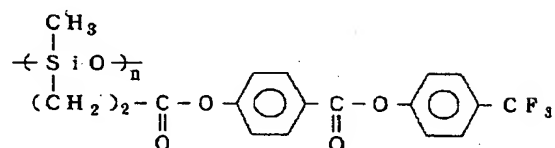
57

構造式 57



【0155】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし * 【0156】
 <は75/25~25/75 * 【化65】

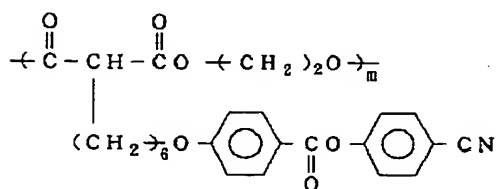
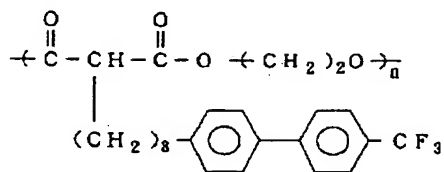
構造式 58



【0157】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし
 <は75/25~25/75
 【0158】
 【化66】
 構造式 59

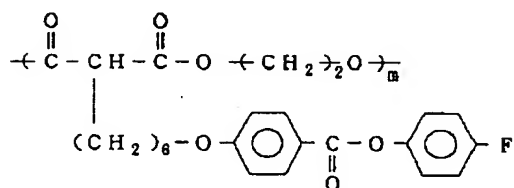
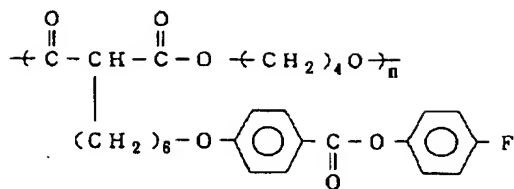
【0159】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし
 <は75/25~25/75
 【0160】
 【化67】

30



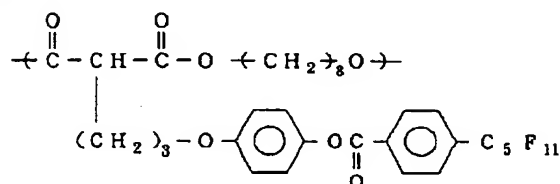
40

構造式 60



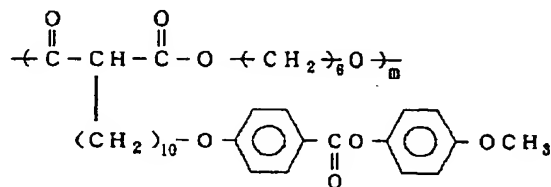
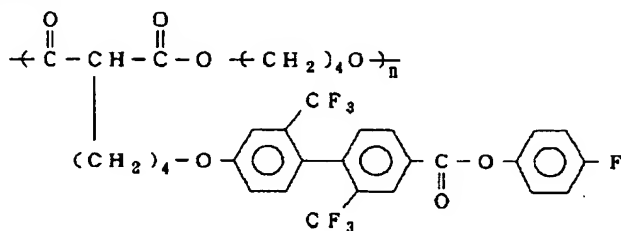
【0161】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし * 【0162】
くは75/25~25/75 * 【化68】

構造式 61



【0163】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし * 【0164】
くは75/25~25/75 * 【化69】

構造式 62



【0165】 $n/m=80/20 \sim 20/80$ 、好まし
くは75/25~25/75

【0166】上記のホメオトロピック配向性の液晶性高分子において、①の液晶性高分子の主鎖を構成する構造単位に高高い置換基を有する芳香族基、長鎖アルキル基を有する芳香族基、フッ素原子を有する芳香族基等を有する主鎖型液晶性高分子の場合、分子量は、各種溶媒中、たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/

40(重量比))混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が通常0.05~2.0、好ましくは0.07~1.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、補償フィルムの機械的強度が弱くなる恐れがある。また、2.0より大きい場合、ホメオトロピック配向性が失われる恐れがある。また2.0より大きい場合には、液晶状態において粘性が高くなりすぎる恐れがあり、ホメオトロピック配向したとしても配向に要する時間が長

61

くなる可能性がある。しかも後述にて説明する補償フィルム製造時にネマチックハイブリッド配向が得られない恐れがある。

【0167】また②の高分子鎖の末端または両末端に、炭素数3～20の長鎖アルキル基または炭素数2～20の長鎖フルオロアルキル基などを有し、モノアルコールやモノカルボン酸などの官能性部位を一つ有する化合物から誘導される一官能性の単位を有する液晶性高分子の場合、分子量は、各種溶媒中、たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40(重量比))混合溶媒

中、30℃で測定した対数粘度が通常0.04～1.5、好ましくは0.06～1.0の範囲である。対数粘度が0.04より小さい場合、補償フィルムの機械的強度が弱くなる。また1.5より大きい場合、ホメオトロピック配向性が失われる恐れがある。また液晶状態において粘性が高くなりすぎる恐れがあり、ホメオトロピック配向したとしても配向に要する時間が長くなる可能性がある。しかも後述にて説明する補償フィルム製造時にネマチックハイブリッド配向が得られない恐れがある。

【0168】さらに側鎖型液晶性高分子の場合、分子量はポリスチレン換算重量平均分子量で通常1000～10万、好ましくは3000～5万の範囲が好ましい。分子量が1000より小さい場合、補償フィルムの機械的強度が弱くなる恐れがあり望ましくない。また、10万より大きい場合、ホメオトロピック配向性が失われる恐れがある。また10万より大きい場合には、該液晶性高分子の溶媒に対する溶解性が低下する恐れがあり、後述にて説明する補償フィルム製造の際に例えば塗布液の溶液粘性が高くなりすぎ均一な塗膜を得ることができない、といった問題を生じる恐れがあり望ましくない。

【0169】上記の液晶性高分子の合成法は、特に制限されるものではない。該液晶性高分子は、当該分野で公知の重合法で合成することができる。例えば液晶性ポリエステル合成を例にとれば、熔融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成することができる。

【0170】本発明の液晶性高分子を合成する際において、一官能性の構造単位は、先に説明したモノアルコール、モノカルボン酸化合物およびこれらの機能性誘導体、具体的にはアセチル化物、ハロゲン化物などとして重合反応に供される。該一官能性構造単位の液晶性高分子、具体的には液晶性ポリエステル中に占める含有率は、ヒドロキシカルボン酸構造単位を除いた残りの構成成分中、モル分率で2/201から80/240の範囲である。より好ましくは、10/205から20/220の範囲である。一官能性構造単位の含有率が、2/

62

210(モル分率)より小さい場合には、液晶性ポリエステルがホメオトロピック配向性を示さない恐れがある。また、一官能性構造単位の含有率が80/240より大きい場合には、液晶性ポリエステルの分子量が所望の値まで上がらない恐れがある。また補償フィルムを作製した場合、該フィルムの機械的強度が弱くなり好ましくない。なお、一官能性の構造単位の含有率は、モノマー成分の仕込み量に応じたものである。

【0171】また正の一軸性を示す液晶性高分子としては、先に説明したように該ホメオトロピック配向性の液晶性高分子以外に、他の配向を示す液晶性高分子や、何ら液晶性を示さない非液晶性高分子などを適宜混合して組成物として用いてもよい。該組成物として用いることにより、

① その組成比の調節でネマチックハイブリッド配向の平均チルト角を自在に制御することができる。

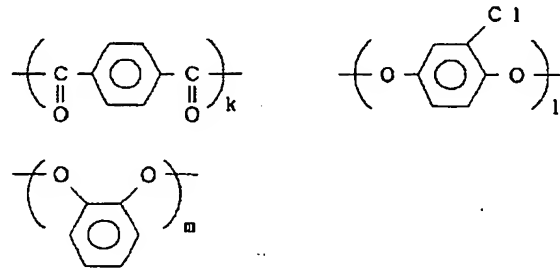
② ネマチックハイブリッド配向の安定化を図ることができる、といった利点がある。ただし、混合して組成物とした液晶性高分子が、光学的に正の一軸性を示し、該液晶性高分子の液晶状態においてネマチックハイブリッド配向を形成するものでなければ本発明に用いる補償フィルムは得られない。なお組成物として用いる際には、上記にて説明したホメオトロピック配向性の液晶性高分子を5重量%以上含有することが望ましい。5重量%より少ない場合、ネマチックハイブリッド配向が得られない恐れがある。

【0172】混合することができる該高分子としては、ホメオトロピック配向性の液晶性高分子との相溶性の観点から、通常はホメオトロピック配向性以外の配向を示す液晶性高分子を適宜混合する。用いられる液晶性高分子の種類としては、主鎖型液晶性高分子；例えばポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミド等、側鎖型液晶性高分子；例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサン、ポリマロネート等を例示することができる。ホメオトロピック配向性の液晶性高分子との相溶性を有するものならば特に限定されないが、なかでもホモジニアス配向性の液晶性高分子、より具体的にはホモジニアス配向性のポリエステル、ポリアクリレート、およびポリメタクリレート等が好ましい。なかでも先に例示した〔化4〕オルソ置換芳香族単位を主鎖に有する液晶性ポリエステルが最も好ましい。以下にホモジニアス配向性を示す液晶性高分子の具体的な構造例を示す。

【0173】

〔化70〕

構造式 6 3

【0174】 $k = 1 + m$

*す。

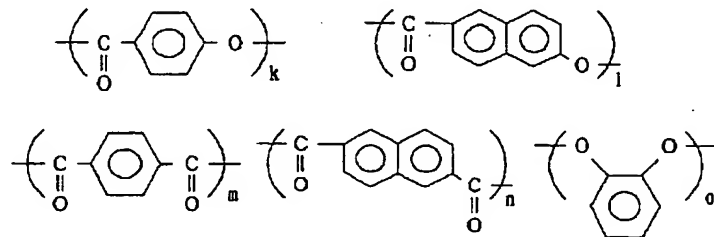
 $1/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/2$

【0175】

 $5 \sim 25/75$ k, l, m はそれぞれモル組成比を示 *

【化71】

構造式 6 4

【0176】 $o = m + n$

※それぞれモル組成比を示す。

 $(k+1)/o = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは 1

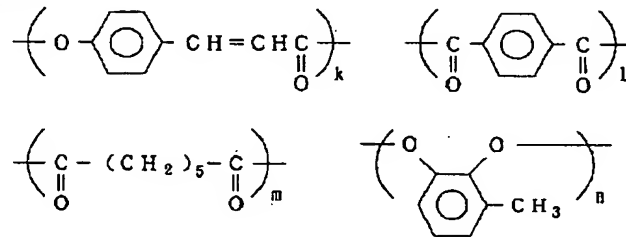
【0177】

 $5/10 \sim 0/10$ $m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、

【化72】

好ましくは $98/2 \sim 2/98$ k, l, m, n, o はそ※

構造式 6 5

【0178】 $n = 1 + m$

☆す。

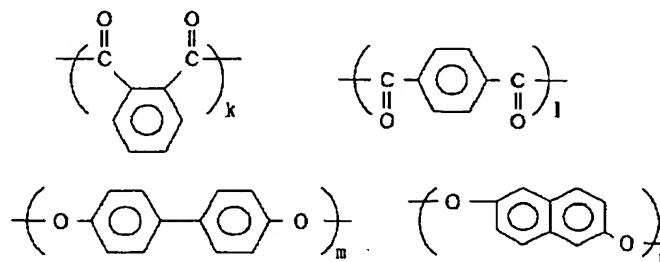
 $k/m = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは $15/10$

【0179】

 $\sim 0/10$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示☆

【化73】

構造式 6 6

【0180】 $k + l = m + n$ 50 $k/l = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $95/5$

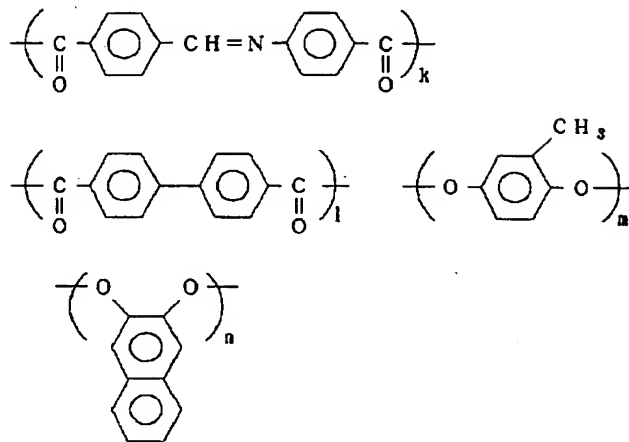
~5/95

*す。

m/l = 100/0 ~ 0/100、好ましくは95/5 【0181】

~5/95 k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す * 【化74】

構造式67



【0182】 k+l=m+n

20※ ~5/95 k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

k/l = 100/0 ~ 0/100、好ましくは95/5

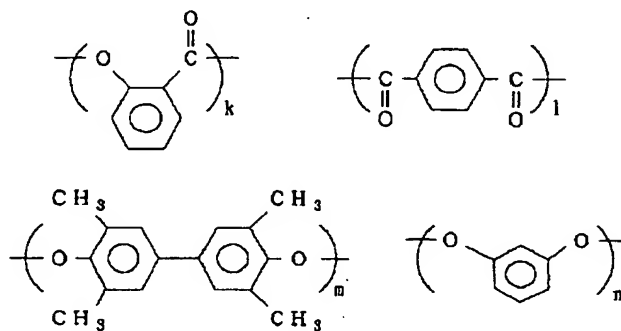
~5/95

【0183】

m/n = 100/0 ~ 0/100、好ましくは95/5※

【化75】

構造式68



【0184】 l=m+n

~5/95 k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

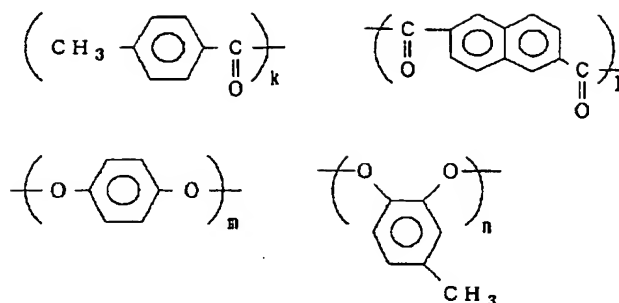
k/l = 15/10 ~ 0/10、好ましくは10/10

~0/10

【0185】

m/n = 100/0 ~ 0/100、好ましくは95/5

【化76】

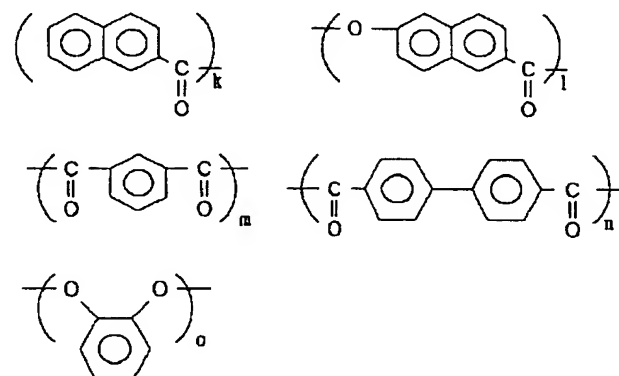


$[0186] \quad m+n=k/2+1$
 $k/l=40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは20/9
 $0 \sim 0/100$
 $m/l=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5*

構造式70

* $\sim 5/95 \quad k, l, m, n$ はそれぞれモル組成比を示す。

$[0187]$
 $[化77]$

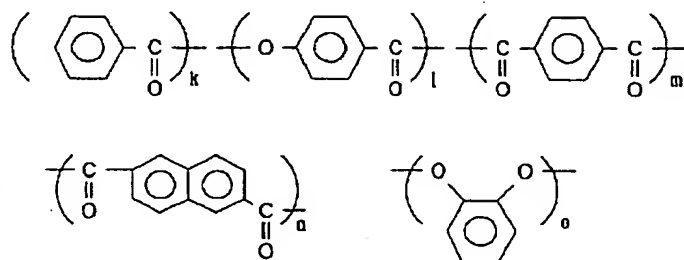


$[0188] \quad o=k/2+m+n$
 $k/(m+n)=40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは
 $20/90 \sim 0/100$
 $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5
 $\sim 5/95$

構造式71

* $l/o=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10
 $\sim 5/10 \quad k, l, m, n, o$ はそれぞれモル組成比を示す。

$[0189]$
 $[化78]$



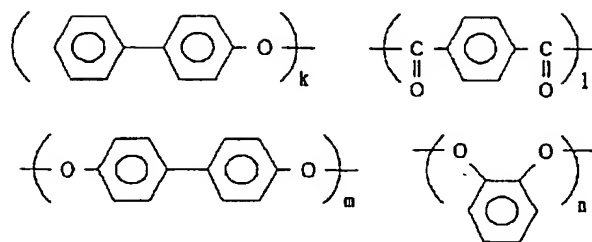
$[0190] \quad o=k/2+m+n$
 $k/(m+n)=40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは
 $20/90 \sim 0/100$
 $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5

$\sim 5/95$
 $l/o=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10
 $\sim 5/10 \quad k, l, m, n, o$ はそれぞれモル組成比を示す。

【0191】

* * 【化79】

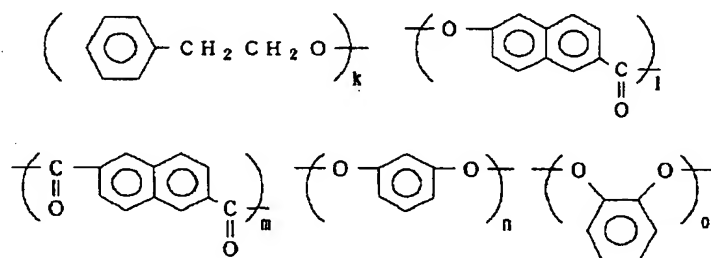
構造式72

【0192】 $l = k/2 + m + n$ $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは $20/90 \sim 0/100$ $n/m = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5※※ $\sim 5/95$ k, l, m, n はそれぞれモル組成比を示す。

【0193】

【化80】

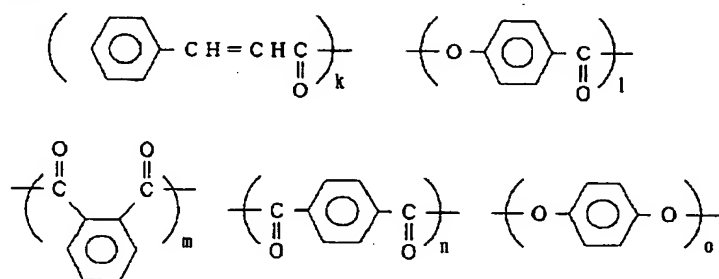
構造式73

【0194】 $m = k/2 + n + o$ $k/(n+o) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは $20/90 \sim 0/100$ $n/o = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $\sim 5/95$ ☆ $l/m = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10
 $\sim 5/10$ k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を示す。

【0195】

☆30 【化81】

構造式74

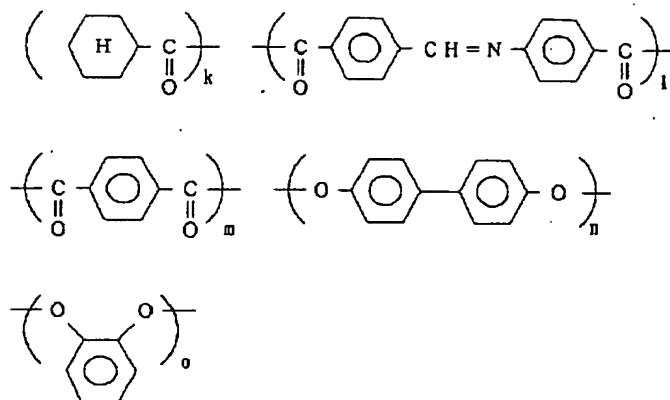
【0196】 $o = k/2 + m + n$ $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは $20/90 \sim 0/100$ $m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $\sim 5/95$ $l/o = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10
 $\sim 5/10$ k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を示す。

【0197】

【化82】

71
構造式 75

72



【0198】 $n+o=k/2+1+m$
 $k/(1+m)=40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは
 $20/90 \sim 0/100$
 $l/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5
 $\sim 5/95$
 $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5
 $\sim 5/95$ k, l, m, n, o はそれぞれモル組成比を
 示す。

【0199】これらの分子量は、主鎖型液晶性高分子の
 場合には、各種溶媒中、たとえばフェノール/テトラク
 ロエタン(60/40(重量比))混合溶媒中、30
 °Cで測定した対数粘度が通常0.05から3.0が好ま
 しく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲であ
 る。対数粘度が0.05より小さい場合、補償フィル
 ムの機械的強度が弱くなる恐れがある。また、3.0より
 大きい場合、ホメオトロピック配向を阻害する、あるい
 は液晶形成時の粘性が高くなりすぎ、配向に要する時間
 が長くなる、といった恐れがあるので望ましくない。

【0200】また側鎖型高分子液晶の場合、分子量はポ
 リスチレン換算重量平均分子量で通常5000から20
 万、好ましくは1万から15万の範囲が好ましい。分子
 量が5000より小さい場合、補償フィルムの機械的強
 度が弱くなる恐れがある。また、20万より大きい場
 合、ポリマーの溶媒に対する溶解性が低下する、塗布液
 の溶液粘度が高くなりすぎ均一塗膜を得ることができな
 いなどの製膜上の問題点を生じる恐れがあり望ましくな
 い。

【0201】またホモジニアス配向性の判定は、ホメオ
 トロピック配向性の判定と同様に、シリコン処理、ラビ
 ング処理、一軸延伸処理などの表面処理を施していない
 該基板を用いて行う。該基板上に液晶性高分子層を形成
 し、その配向状態によってホモジニアス配向性を示すか
 否かの判定を行う。

【0202】上記の液晶性高分子の合成法は、特に制限
 されるものではない。該液晶性高分子は、当該分野で公
 知の重合法で合成することができる。例えばポリエステ

ル合成を例にとれば、熔融重合法あるいは対応するジカ
 ルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成
 することができる。

【0203】上記の如き正の一軸性を有する液晶性高分
 子を用いて、均一にネマチックハイブリッド配向を固定
 化した補償フィルムを得るには、以下に説明する配向基
 板および各工程を踏むことが本発明において望ましい。

【0204】先ず、配向基板について説明する。本発明
 の如く、正の一軸性の液晶性高分子を用いてネマチック
 ハイブリッド配向を得るためには、該液晶性高分子層の
 上下を異なる界面で挟むことが望ましい。上下を同じ界
 面で挟んだ場合には、該液晶性高分子層の上下界面にお
 ける配向が同一となってしまう、ネマチックハイブリッ
 ド配向を得ることが困難となってしまう。

【0205】具体的な態様としては、一枚の配向基板と
 空気界面とを利用する。具体的には、液晶性高分子層の
 下界面を配向基板に、また該液晶性高分子層の上界面を
 空気に接するようにする。上下に界面の異なる配向基板
 を用いることもできるが、製造プロセス上、一枚の配向
 基板と空気界面とを利用する方が望ましい。

【0206】本発明に用いることのできる配向基板は、
 液晶の傾く向き(ダイレクターの配向基板への投影)を
 規定できるように、異方性を有していることが望まし
 い。液晶の傾く向きを規定できない場合には、無秩序な
 方位に傾いた配向しか得ることができない(ダイレクタ
 ーを該基板へ投影したベクトルが無秩序になる)。

【0207】上記配向基板として、具体的には面内の異
 方性を有しているものが望ましく、ポリイミド、ポリア
 ミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエ
 ーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケト
 ンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルフ
 ォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオ
 キサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン
 テレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセ
 タール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル
 樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロ

ース系プラスチック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルム基板および軸延伸プラスチックフィルム基板、表面にスリット状の溝を付けたアルミ、鉄、銅などの金属基板、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、プリントガラスなどのガラス基板、などである。

【0208】本発明においては上記プラスチックフィルム基板にラビング処理を施したラビングプラスチックフィルム基板、またはラビング処理を施したプラスチック薄膜、例えばラビングポリイミド膜、ラビングポリビニルアルコール膜などを有する上記各種基板、さらに酸化珪素の斜め蒸着膜などを有する上記各種基板なども用いることができる。

【0209】上記各種配向基板において、ネマチックハイブリッド配向を形成せしめるのに好適な該基板としては、ラビングポリイミド膜を有する各種基板、ラビングポリイミド基板、ラビングポリエーテルエーテルケトン基板、ラビングポリエーテルケトン基板、ラビングポリエーテルスルホン基板、ラビングポリフェニレンサルファイド基板、ラビングポリエチレンテレフタレート基板、ラビングポリエチレンナフタレート基板、ラビングポリアリレート基板、セルロース系プラスチック基板を挙げることができる。また、これらの基板に施されたラビング方向は、先に説明した補償フィルムのチルト方向に通常対応する。

【0210】本発明の液晶表示素子に用いられる補償フィルムは、上述にて説明したように該フィルムの上面と下面とで液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面とのなす角度が異なる。配向基板に接したフィルム面の界面近傍における該角度は、その配向処理の方法や液晶性高分子の種類によって0度以上50度以下または60度以上90度以下のどちらかの角度範囲に調節される。通常、配向基板に接したフィルム面の界面近傍における該液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面とのなす角度を0度以上50度以下の角度範囲に調整する方が製造プロセス上望ましい。

【0211】該補償フィルムは、上記の如き配向基板上に均一に光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子を塗布し、次いで均一配向過程、配向形態の固定化過程を経て得られる。該液晶性高分子の配向基板への塗布は、通常該液晶性高分子を各種溶媒に溶解した溶液状態または該液晶性高分子を溶融した熔融状態で行うことができる。製造プロセス上、溶液塗布が望ましい。

【0212】溶液塗布は、液晶性高分子を適当な溶媒に溶かし、所定濃度の溶液を調製する。上記溶媒としては、正の一軸性の液晶性高分子の種類（組成比など）によって一概には言えないが、通常はクロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハ

ロゲン化炭化水素類、フェノール、パラクロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、酢酸エチル、tert-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素など、およびこれらの混合溶媒、例えばハロゲン化炭化水素類とフェノール類との混合溶媒などが用いられる。

【0213】溶液の濃度は、用いる正の一軸性の液晶性高分子の溶解性や最終的に目的とする補償フィルムの膜厚に依存するため一概には言えないが、通常3~50重量%の範囲で使用され、好ましくは7~30重量%の範囲である。

【0214】上記の溶媒を用いて所望の濃度に調整した正の一軸性の液晶性高分子溶液を、次に上述にて説明した配向基板上に塗布する。塗布の方法としては、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法などを採用できる。

【0215】塗布後、溶媒を除去し、配向基板上に膜厚の均一な液晶性高分子の層を形成させる。溶媒除去条件は、特に限定されず、溶媒がおおむね除去でき、液晶性高分子の層が流動したり、流れ落ちたりさえしなければ良い。通常、室温での乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶媒を除去する。

【0216】この塗布・乾燥工程の段階は、先ず基板上に均一に液晶性高分子の層を形成させることが目的であり、該液晶性高分子は、まだネマチックハイブリッド配向を形成していない。次の熱処理工程により、モノドメインなネマチックハイブリッド配向を完成させる。

【0217】熱処理によってネマチックハイブリッド配向を形成するにあたって、正の一軸性の液晶性高分子の粘性は、界面効果による配向を助ける意味で低い方が良い。従って熱処理温度は高い方が望ましい。また液晶性高分子によっては、得られる平均チルト角が熱処理温度により異なることがある。その場合には、目的に応じた平均チルト角を得るために熱処理温度を設定する必要がある。例えば、あるチルト角を有する配向を得るために比較的低い温度で熱処理を行う必要が生じた場合、低い温度では液晶性高分子の粘性が高く、配向に要する時間が長くなる。そのような場合には、一旦高温で熱処理し、モノドメインな配向を得た後に、段階的、もしくは徐々に熱処理の温度を目的とする温度まで下げる方法が有効となる。いずれにせよ、用いる光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子の特性に従い、ガラス転移点以上の

温度で熱処理する事が望ましい。熱処理温度は、通常50℃から300℃の範囲が好適で、特に100℃から260℃の範囲が好適である。

【0218】また配向基板上において、液晶性高分子が十分な配向をするために必要な熱処理時間は、用いる該液晶性高分子の種類（例えば組成比など）、熱処理温度によって異なるため一概にはいえないが、通常10秒から120分の範囲が好ましく、特に30秒から60分の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となる恐れがある。また120分より長い場合は、生産性が低下する恐れがあり望ましくない。

【0219】このようにして、まず液晶状態で配向基板上全面にわたって均一なネマチックハイブリッド配向を得ることができる。

【0220】なお、上記の熱処理工程において、液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向させるために磁場や電場を利用して特に構わない。しかし、熱処理しつつ磁場や電場を印加した場合、印加中は均一な場の力が液晶性高分子に働くために、該液晶のダイレクターは一定の方向を向きやすくなる。すなわち、本発明の如くダイレクターがフィルムの膜厚方向によって異なる角度を形成しているネマチックハイブリッド配向は得られ難くなる。一旦ネマチックハイブリッド配向以外、例えばホメオトロピック、ホモジニアス配向またはそれ以外の配向を形成させた後、場の力を取り除けば熱的に安定なネマチックハイブリッド配向を得ることができるが、プロセス上特にメリットはない。

【0221】こうして正の一軸性の液晶性高分子の液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向を、次に該液晶性高分子の液晶転移点以下の温度に冷却することにより、該配向の均一性を全く損なわずに固定化できる。

【0222】上記冷却温度は、液晶転移点以下の温度であれば特に制限はない。たとえば液晶転移点より10℃低い温度において冷却することにより、均一なネマチックハイブリッド配向を固定化することができる。冷却の手段は、特に制限はなく、熱処理工程における加熱雰囲気中から液晶転移点以下の雰囲気中、例えば室温中に出すだけで固定化される。また、生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却、除冷を行ってもよい。ただし正の一軸性の液晶性高分子によっては、冷却速度によって得られる平均チルト角が若干異なることがある。このような該液晶性高分子を使用し、厳密に平均チルト角を制御する必要が生じた際には、冷却操作も適宜冷却条件を考慮して行うことが好ましい。

【0223】次いで、ネマチックハイブリッド配向のフィルム膜厚方向における角度制御について説明する。液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度は、使用する液晶性高分子の種類（組成比など）、配向基板、熱処理条件などを適宜選択することにより所望の

角度にそれぞれ制御することができる。また、ネマチックハイブリッド配向を固定化した後でも、例えばフィルム表面を均一に削る、溶剤に浸してフィルム表面を均一に溶かす、などといった方法を用いることにより所望の角度に制御することができる。なおこの際に用いられる溶剤は、液晶性高分子の種類や、配向基板の種類によって適宜選択しなければならない。

【0224】以上の工程によって得られる補償フィルムは、ネマチックハイブリッド配向という配向形態を均一に配向・固定化したものであり、また、該配向を形成しているの、該フィルムの上下は等価ではなく、また面内方向にも異方性がある。

【0225】また該補償フィルムを上記にて説明したように駆動用液晶セルと上側および／または下側偏光板の間に配置する際の使用形態として

①配向基板を該フィルムから剥離して、補償フィルム単体で用いる、

②配向基板上に形成したそのままの状態を用いる、

③配向基板とは異なる別の基板に補償フィルムを積層して用いる、

という形態が挙げられる。なお②、③の状態を用いる場合、配向基板がネマチックハイブリッド配向を得るために必要なものではあるが、TN-LCDとして用いる際に好ましくない影響を与える該基板を用いた際には、その配向基板をネマチックハイブリッド配向固定化後に除去することができる。本発明に用いられる配向固定化後の補償フィルムは、配向基板を除去しても配向乱れなどが起こることはない。以上、本発明の液晶表示素子においては、いずれの形態を有する補償フィルムであってもよい。

【0226】また該補償フィルムは、表面保護、強度増加、環境信頼性向上などの目的のために透明プラスチックフィルムなどの保護層を設けることもできる。また保護層として光学性質上好ましい基板、例えばポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロースなどのプラスチック基板を光学グレードの接着剤または粘着剤を介して貼り合わせて用いることもできる。

【0227】以上説明した補償フィルムを、先に説明した条件にて駆動用液晶セルと上側または下側偏光板との間に配置することにより、TFT素子あるいはMIM素子を用いたツイステッドネマチック型の液晶表示素子として従来にない視野角拡大効果が得られる。

【0228】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析手法は以下の通りである。

(1) 液晶性高分子の組成の決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの¹H-NMR（日本電子製JNM-GX400）で測定し決定した。

（２）対数粘度の測定

ウペローデ型粘度計を用い、フェノール／テトラクロロエタン（60／40重量比）混合溶媒中、30℃で測定した。

（３）液晶相系列の決定

DSC（Perkin Elmer DSC-7）測定および光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製BH2偏光顕微鏡）観察により決定した。

（４）屈折率の測定

アッペ屈折計（アタゴ（株）製Type-4）により屈折率を測定した。

（５）偏光解析

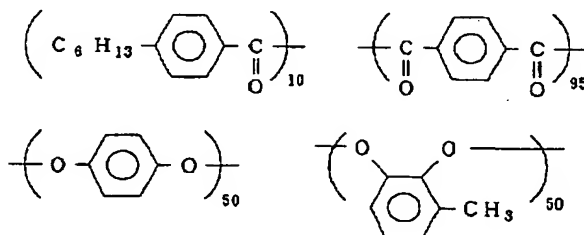
（株）溝尻光学工業製エリブソメーターDVA-36VWLDを用いて行った。

（６）膜厚測定

（株）小坂研究所製 高精度薄膜段差測定器 ET-10を用いた。また、干渉波測定（日本分光（株）製紫外・可視・近赤外分光光度計V-570）と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。

【0229】参考例

〈液晶性ポリエステル合成〉6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 100mmol、テレフタル酸 100mmol
式（１）



【0233】式（１）の液晶性ポリエステルの8wt%テトラクロロエタン溶液を調製し、ラビングポリイミド膜を有するガラス上にスピンコート法により塗布し、乾燥し、250℃で30分間熱処理したのち、空冷し固定化した結果、補償フィルムを得た。得られた基板上のフィルム2は透明で配向欠陥はなく均一で膜厚は2.0μmであった。

【0234】図3、図4に示した光学測定系を用いて、フィルム2を配向基板のラビング方向に傾けていき、リターデーション値を測定した。その結果、図5のような左右非対称でかつリターデーション値が0になる角度がない結果が得られた。この結果から、液晶性ポリエステルのダイレクターが基板に対して傾いており均一チルト配向（ダイレクターと基板表面のなす角が膜厚方向で一定な配向状態）ではないことが分かった。

*o1、クロロヒドロキノン 50mmol、tert-ブチルカテコール 50mmol、および無水酢酸 600mmolを用いて窒素雰囲気下で、140℃で2時間アセチル化反応を行った。引き続き270℃で2時間、280℃で2時間、300℃で2時間重合を行った。次に得られた反応生成物をテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈澱を行って精製し、液晶性ポリエステル（式（１））40.0gを得た。この液晶性ポリエステルの対数粘度は0.35、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300℃以上、ガラス転移点は135℃であった。

【0230】〈液晶性ポリエステルの配向性試験〉この液晶性ポリエステルを用い10wt%のフェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（6／4重量比）溶液を調製した。この溶液を、ソーダガラス板上に、スクリーン印刷法により塗布し、乾燥し、230℃で30分熱処理したのち、室温下で冷却・固定化した。膜厚20μmの均一に配向したフィルム1を得た。コンスコープ観察したところ該液晶性ポリエステルが光学的に正の一軸性に示すことがわかった。また該ポリエステルがホメオトロピック配向性を有することが判明した。

【0231】〈配向構造の確認操作①〉

【0232】

【化83】

【0235】〈配向構造の確認操作②〉次いで基板上のフィルム2を5枚に切り分け、それぞれ一定時間クロロホルムを5wt%含むメタノール溶液に浸漬し、液晶層上面より溶出させた。浸漬時間を15秒、30秒、1分、2分、5分とした場合に、溶出せずに残った液晶層の膜厚は、それぞれ1.5μm、1.2μm、1.0μm、0.8μm、0.5μmであった。図3、図4の光学系を用いてθ=0度の場合のリターデーション値（正面リターデーション値）を測定し、膜厚とリターデーション値との関係を得た（図6）。図6から分かるように膜厚とリターデーション値は直線関係ではなく、このことから均一チルト配向ではないことが分かった。図中の点線は均一チルト配向したフィルムにおいて観測される直線である。

【0236】〈配向構造の確認操作③〉次に、式（１）

の液晶性ポリエステルをラビングポリイミド膜を有する高屈折率ガラス基板(屈折率は1.84)上に、上記と同様な方法を用いて配向・固定化し、フィルム3を作製した。得られたフィルム3を用いて屈折率測定を行った。屈折計のプリズム面にガラス基板が接するようにフィルム3を配置した場合、フィルム面内の屈折率には異方性があり、ラビング方向に垂直な面内の屈折率は1.56、平行な面内の屈折率は1.73であり、膜厚方向の屈折率はフィルム3の方向によらず1.56で一定であった。このことから、ガラス基板側では液晶性ポリエステルを構成する棒状の液晶分子は、基板に対して平行に平面配向していることが判明した。次に屈折率計のプリズム面にフィルム3の空気界面側が接するように配置した場合、面内の屈折率には異方性がなく屈折率は1.56で一定で、膜厚方向の屈折率はフィルム3の方向によらず1.73で一定であった。このことから、空気界面側では液晶性ポリエステルを構成する棒状の液晶分子が基板平面に対して垂直に配向していることが判明した。

【0237】以上の①から③の操作より、式(1)の液晶性ポリエステルから形成されたフィルムがネマチックハイブリッド配向を形成し、ラビングによる基板界面の規制力および空気界面の規制力により、図7に示したように配向しているものと推察した。

【0238】〈チルト方向の解析および配向基板界面におけるダイレクターと基板平面との成す角度の推定〉ラビングポリイミド膜を有する高屈折ガラス基板上に形成されたフィルム3の上に、もう一枚ラビングポリイミド膜を有するガラス基板をかぶせ密着させた。すなわちフィルム3を2枚のラビングポリイミド膜で挟んだ構成にした。なお、上下のラビング膜のラビング方向が互い180度になるように配置した。この状態で230℃で30分間熱処理した。こうした得られた試料フィルムについて屈折率測定および偏光解析を行った。屈折率測定の結果、該試料フィルムの上下に関して同じ値が得られ、フィルム面内の屈折率はラビング方向に垂直な面内では1.56、平行な面内では1.73、該フィルムの膜厚方向では1.56であった。このことから基板の界面付近では試料フィルムの上下ともにダイレクターが基板平面に対して略平行であることが分かった。さらに偏光解析の結果、屈折率構造はほぼ正の一軸性であり、クリスタルローテーション法に基づき詳細な解析を行った結

果、基板界面付近では、わずかにダイレクターは傾いていた。また基板平面とダイレクターとの成す角度は約3度であった。さらにダイレクターの傾く向きは、ラビング方向と一致していた(フィルムのチルト方向とラビング方向とは一致する)。

【0239】以上のことより、基板界面におけるダイレクターは、液晶性ポリエステルと配向基板界面の相互作用によってほぼ決まると考えると、前述の一枚の配向基板上に形成されたフィルム3の基板界面におけるダイレクターとフィルム平面との成す角度は3度であると推定される。

【0240】実施例1

参考例1で使用した液晶性ポリエステル(式(1))の5wt%のテトラクロロエタン溶液を調製した。該溶液をラビングポリイミド膜を有するガラス基板にスピンコート法により塗布し、溶媒を除去した。その後250℃で30分間熱処理し、冷却、固定化した。こうして得られたガラス基板上のフィルムは、ネマチックハイブリッド配向構造を有しており、透明で配向欠陥はなく均一な膜厚(0.85μm)であった。また平均チルト角は、44度であり、チルト方向はラビング方向と一致していた。

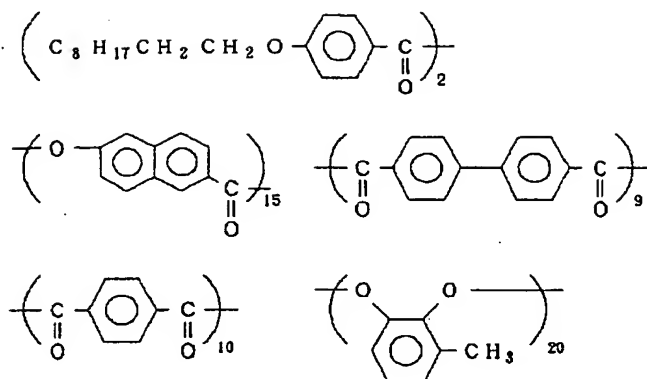
【0241】このラビングポリイミド膜を有するガラス基板上に形成したフィルムを、図8の軸配置となるように駆動用液晶セルの上下に1枚ずつ配置した。なお該液晶セルの上下のフィルムは、共に該フィルムのガラス基板側を液晶セル基板に近接するように配置した。使用したTN型の駆動用液晶セルは、液晶材料としてZLI-4792を用い、セルパラメータはセルギャップ4.8μm、ねじれ角90度(左ねじれ)、プレチルト角4度であった。またプレチルト方向は、液晶セル基板のラビング方向に一致していた。該液晶セルに対して、300Hzの矩形波で電圧を印加した。白表示0V、黒表示6Vの透過率の比(白表示)/(黒表示)をコントラスト比として、全方位からのコントラスト比測定を浜松ホトニクス(株)製FFP光学系DVS-3000を用いて行い、等コントラスト曲線を描いた。その結果を図9に示す。

【0242】実施例2

【0243】

【化84】

81
式(2)



【0244】参考例1と同様な方法により式(2)の液晶性ポリエステルを合成した。この液晶性ポリエステルの対数粘度は0.20、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300℃以上、ガラス転移点は115℃であった。参考例1と同様の配向性試験を行った結果、この液晶性ポリエステルがホメオトロピック配向性を持ち、光学的に正の一軸性を示すことが判明した。

【0245】式(2)の液晶性ポリエステルの5wt%のテトラクロロエタン溶液を調製した。該溶液をラビングポリイミド膜を有するガラス基板にスピンコート法により塗布し、乾燥した。乾燥した後、250℃で30分間熱処理し、冷却、固定化した。こうしてガラス基板上にラビングポリイミド膜を介してフィルムを得た。得られたフィルムは、参考例と同様に種々の光学測定を行ったところ、ネマチックハイブリッド配向構造を有してい

ることが確認された。また該フィルムは、透明で配向欠陥はなく、均一な膜厚(0.9μm)を有していた。さらに該フィルムの平均チルト角は45度、チルト方向はラビングポリイミド膜に施されたラビング方向と一致していた。

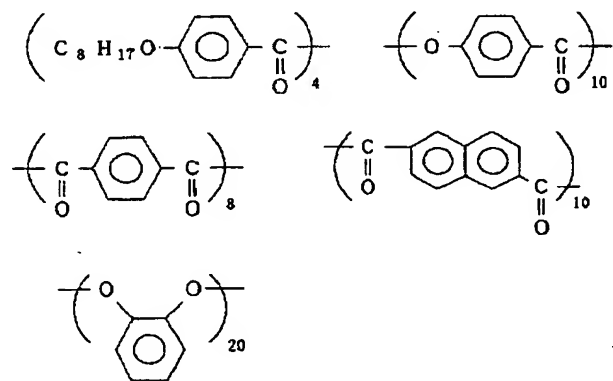
20 【0246】このラビングポリイミド膜を有するガラス基板上に形成したフィルムを、図8の軸配置となるように実施例1で用いた駆動用液晶セルの上下に1枚ずつ配置した。なお該液晶セルの上下に配置されたフィルムは、共に該フィルムのガラス基板側が液晶セルに近接するように配置した。次いで実施例1と同様の方法にて等コントラスト曲線を描いた。その結果を図10に示す。

【0247】実施例3

【0248】

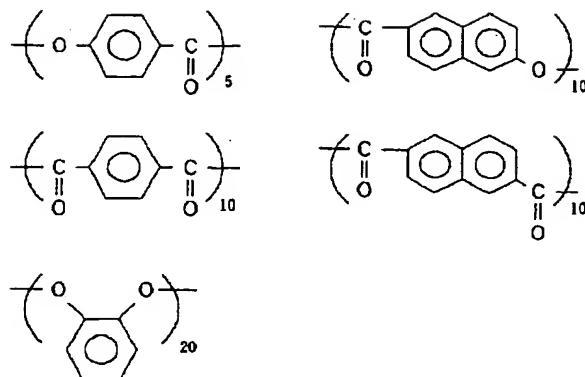
【化85】

式(3)



【0249】

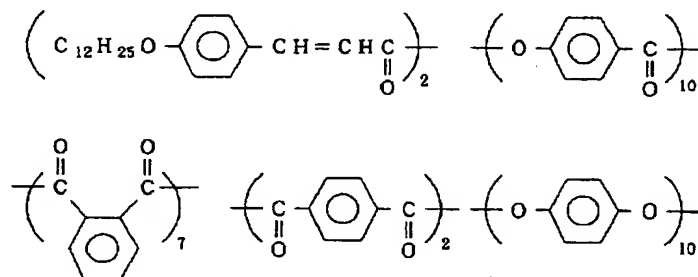
【化86】



【0250】式(3)、式(4)の液晶性ポリエステルを合成した。式(3)の液晶性ポリエステルの対数粘度は0.12、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は200℃、ガラス転移点は90℃であった。参考例1と同様の配向性試験を行った結果、式(3)の液晶性ポリエステルがホメオトロピック配向性を示し、正の一軸性であることが分かった。

【0251】式(4)の液晶性ポリエステルの対数粘度は0.15、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300℃以上であった。該液晶性ポリエステルの10wt%のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(6/4重量比)溶液を調製し、各種配向性試験用基板に、スクリーン印刷法により塗布したのち乾燥し、230℃で10分間熱処理を行った。基板として、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムを用いたが、いずれの基板上でも液晶相の顕微鏡観察によりシェリーレン組織がみられ、該液晶性ポリエステルがホモジニアス配向性であることがわかった。

式(5)



【0256】

*【0252】式(3)、(4)の液晶性ポリエステルの20:80の重量比で含有する5wt%テトラクロロエタン溶液を調製した。実施例2と同一の条件で塗布、乾燥、熱処理を行いフィルムを得た。該フィルムの膜厚は0.50μmであった。またこのフィルムは、参考例と同様に種々の光学測定を行ったところ、ネマチックハイブリッド配向構造を形成しており、また平均チルト角は35度という結果を得た。また該フィルムのチルト方向は、ラビングポリイミド膜に施されたラビング方向と一致していた。

【0253】このラビングポリイミド膜を有するガラス基板上に形成したフィルムを、図8の軸配置となるように駆動用液晶セルの上下に1枚ずつ配置した。なお該液晶セルの上下のフィルムは、共に該フィルムのガラス基板側を液晶セル基板に近接するように配置した。また駆動用液晶セルは、実施例1で使用したものをを用い、同様な方法にて等コントラスト曲線を描いた。その結果を図11に示す。

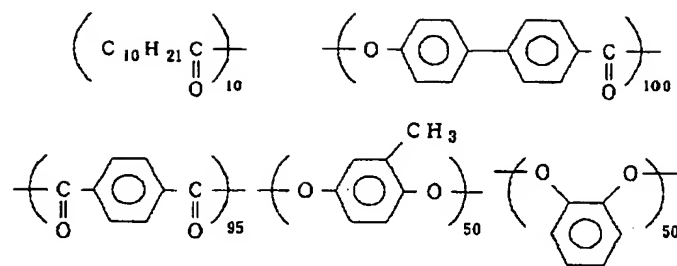
【0254】実施例4

【0255】

【化87】

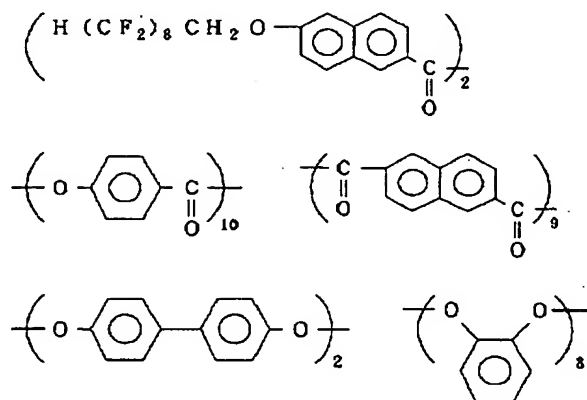
【化88】

85
式(6)



【0257】式(5)、式(6)の液晶性ポリエステルを合成した。式(5)の液晶性ポリエステルの対数粘度は0.20、液晶相としてネマチック相をもち等方相-液晶相転移温度は220℃であった。式(6)の液晶性ポリエステルの対数粘度は0.21、液晶相としてネマチック相をもち等方相-液晶相転移温度は190℃であった。参考例1と同様の配向性試験を行った結果、式(5)、式(6)の液晶性ポリエステルは、ともにホメオトロピック配向性を示し、光学的に正の一軸性であることが分かった。式(5)、式(6)の液晶性ポリエステルを90:10の重量比で含有する組成物の4wt%のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(6/4重量比)溶液を調製した。ラビング処理した幅40cmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にロールコート法により長さ10mにわたって塗布した。次いで120℃の熱風で乾燥したのち、180℃で20分間熱処理を行い冷却、固定化した。次いで得られたフィルムの表面に、トリアセチルセルロースフィルムを粘着剤を介して貼り合わせた。次いで基板として用いたポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、液晶性ポリエステルからなるフィルムをトリアセチルセルロースフィルムに転*

式(7)



【0262】

* 写した。

【0258】上記の如くして得られたトリアセチルセルロースフィルム上のフィルムは、参考例と同様に種々の光学測定を行ったところネマチックハイブリッド配向構造を有していることが判明した。また該フィルムの膜厚は0.60μm、膜厚方向の平均チルト角は35度であった。また該フィルムのチルト方向は、剥離・除去したポリエチレンテレフタレートフィルムに施されたラビング方向と一致していた。

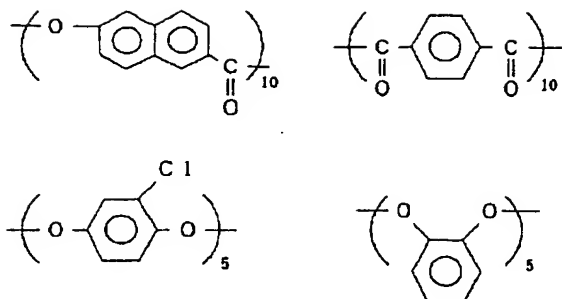
20 【0259】このトリアセチルセルロースフィルム上に形成したフィルムを、図8の軸配置となるように駆動用液晶セルの上下に1枚ずつ配置した。なお該液晶セルの上下のフィルムは、共に該フィルムのトリアセチルセルロースフィルム側が偏光板に近接するように配置した。また駆動用液晶セルは、実施例1で使用了のものを用い、同様な方法にて等コントラスト曲線を描いた。その結果を図12に示す。

【0260】実施例5

【0261】

【化89】

【化90】



【0263】式(7)、式(8)の液晶性ポリエステルを合成した。式(7)の液晶性ポリエステルの対数粘度は0.10、液晶相としてネマチック相をもち等方相-液晶相転移温度は180℃であった。参考例1と同様の配向性試験を行った結果、式(7)の液晶性ポリエステルが、ホメオトロピック配向性を示し、光学的に正の一軸性であることが分かった。

【0264】式(8)の液晶性ポリエステルの対数粘度は0.18、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300℃以上であった。実施例3と同様の配向性試験を行った結果、式(8)の液晶性ポリエステルが、ホモジニアス配向性であることがわかった。

【0265】式(7)、式(8)の液晶性ポリエステルを50:50の重量比で含有するの8wt%のN-メチル-2-ピロリドン溶液を調製した。ラビング処理した幅40cmのポリエーテルエーテルケトン上にダイコート法により長さ10mにわたって塗布した。次いで、120℃の熱風で乾燥したのち、220℃で10分間熱処理を行い冷却、固定化した。得られたフィルムの表面に、トリアセチルセルロースフィルムを粘着剤を介して貼り合わせた。次いで基板として用いたポリエーテルエーテルケトンフィルムを剥離し、液晶性ポリエステルからなるフィルムをトリアセチルセルロースフィルムに転写した。

【0266】上記の如くして得られたトリアセチルセルロースフィルム上のフィルムは、参考例と同様に種々の光学測定を行ったところネマチックハイブリッド配向構造を有していることが判明した。また該フィルムの膜厚は0.70μm、膜厚方向の平均チルト角は37度であった。また該フィルムのチルト方向は、剥離・除去したポリエーテルエーテルケトンフィルムに施されたラビング方向と一致していた。

【0267】このトリアセチルセルロースフィルム上に形成したフィルムを、図13の軸配置となるように駆動用液晶セルの上下に1枚ずつ配置した。なお該液晶セルの上下のフィルムは、共に該フィルムのトリアセチルセルロースフィルム側が偏光板に近接するように配置した。また駆動用液晶セルは、実施例1で使用したものを、同様な方法にて等コントラスト曲線を描いた。その結果を図14に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるチルト方向の概念図。

【図2】本発明におけるブレチルト方向の概念図。

【図3】補償フィルムのチルト角測定に用いた光学測定系の配置図。

【図4】補償フィルムのチルト角測定に用いた光学測定系における試料および偏光板の軸方位との関係。

【図5】参考例における見かけのリターデーション値と試料の傾き角との関係。

【図6】参考例における補償フィルムの浸漬後の膜厚と正面での見かけのリターデーション値との関係。

【図7】補償フィルムの配向構造の概念図。

【図8】実施例1および2における、各光学素子の軸配置。

【図9】実施例1の等コントラスト曲線(60°視野)。

【図10】実施例2の等コントラスト曲線(60°視野)。

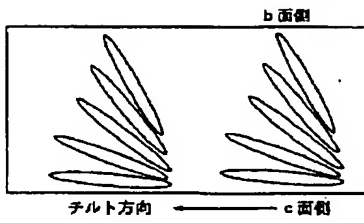
【図11】実施例3の等コントラスト曲線(60°視野)。

【図12】実施例4の等コントラスト曲線(60°視野)。

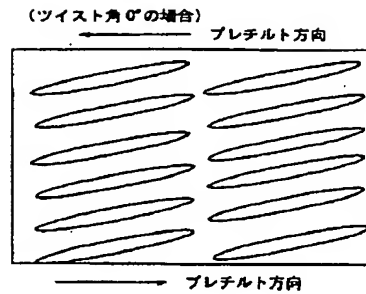
【図13】実施例5における各光学素子の軸配置。

【図14】実施例5の等コントラスト曲線(60°視野)。

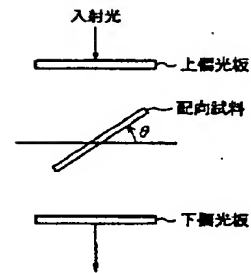
【図1】



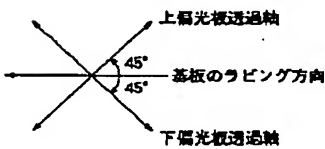
【図2】



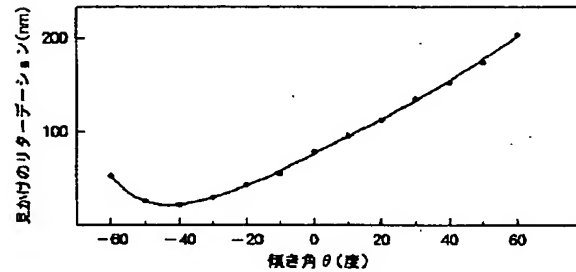
【図3】



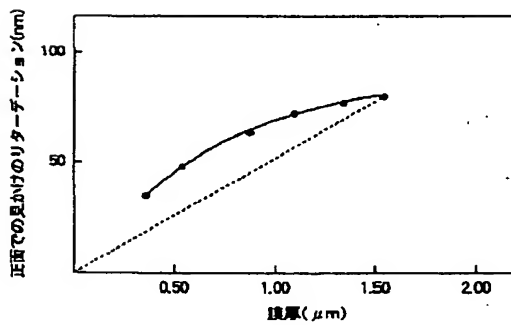
【図4】



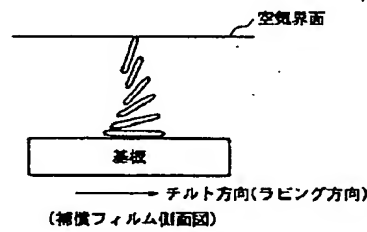
【図5】



【図6】

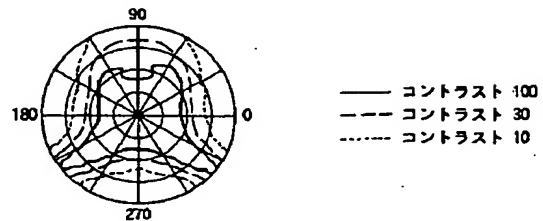
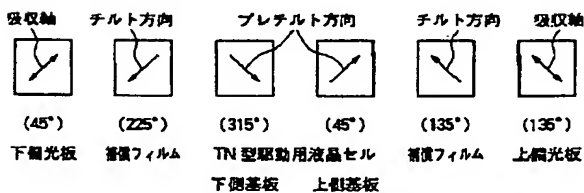


【図7】

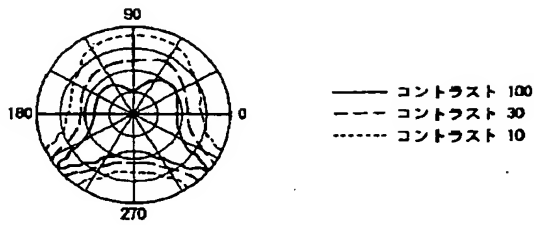


【図9】

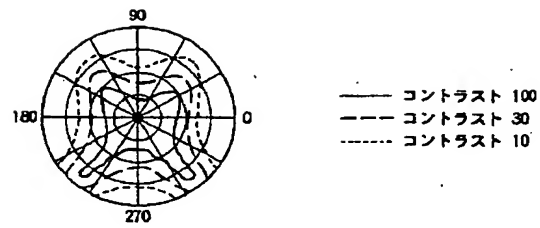
【図8】



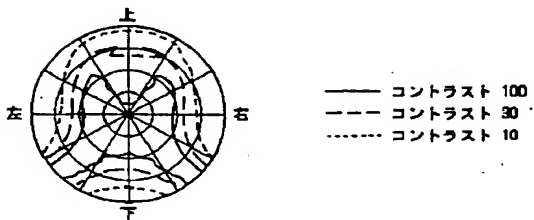
【図10】



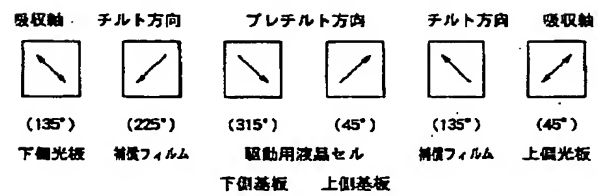
【図11】



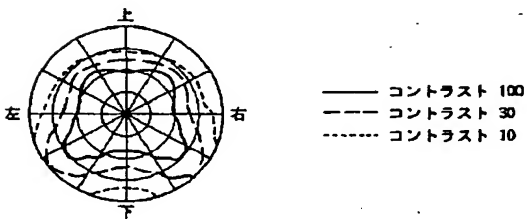
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 卓也
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
 油株式会社中央技術研究所内